SOMMAIRE

MODULE M_{28}

RADIOCRISTALLOGRAPHIE ET CRISTALLOCHIMIE II

PARTIE I : Radiocristallographie

I - Les rayons X

- Généralités sur les Rayons X

- Production des Rayons X

- Interactions Rayons X / Matière

- Méthodes d'investigation utilisant les Rayons X

PARTIE I : Radiocristallographie

II- Diffraction des rayons x par la matière cristallisée

- **loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$**
- **Amplitude diffractée**
- **Facteur de structure**
- **Extinctions systématiques**
- **Interprétation géométrique dans l'espace réciproque**

PARTIE I : Radiocristallographie

III- Diffractogrammes de poudres expérimentaux

- Poudres cristallines
- Identification de phases et autres applications
- Chambre de Debye-Scherrer

PARTIE I : Radiocristallographie

IV- Diffractogrammes sur cristaux expérimentaux

- Monocristaux

- Technique de résolution de structure

- Analyse chimique par fluorescence X

PARTIE II : CRISTALLOCHIMIE II

I- Structures complexes

- Composés de type MO_3
- Composés de type Pérovskite AMO_3
- Composés de type Corindon M_2O_3
- Composés de type AM_2O_4 Spinelle

PARTIE II : CRISTALLOCHIMIE II

II- Non stœchiométrie

- cristal parfait,
- cristal réel,
- défauts

PARTIE II : CRISTALLOCHIMIE II

III- Solutions solides

- solutions solides de substitution,
- solutions solides d’insertion,
- loi de Vegard

PRE-REQUIS

Cristallographie géométrique

- Notions de mailles
- Rangées, plans, Indices de Miller
- Réseaux de Bravais
- Réseau réciproque
- symétries d'orientation et de position
- les 32 classes cristallines et les groupes d'espaces
- Introduction à la diffraction X (loi de Bragg).

Cristallochimie I

- Empilements
- Empilements compacts (cubique à faces centrées, hexagonal compact)
- Empilements semi-compacts (cubique simple, cubique centré)
- Structures métalliques NiAs
- Structures ioniques de type MX(CsCl, NaCl, ZnS.)
- Structures de type MX_2 : fluorine CaF_2 et antifluorine, rutile TiO_2….
- structure en couche : type $CdCl_2$, CdI_2.

Rappels

La propriété essentielle de la matière solide cristallisée c'est la périodicité.

Définitions

1°) CRISTAL

est une matière à l’état solide, où l’atome ou le groupement d’atomes qui le constitue se reproduise de façon périodique dans les trois dimensions de l’espace.

Classification des solides cristallins

Il existe deux types de solides cristallisés :

- les cristaux moléculaires
- les cristaux macromoléculaires

Les cristaux moléculaires sont formés par des empilements réguliers de molécules ; c'est le cas par exemple du diode I_2, du dioxyde de carbone CO_2, de l'eau H_2O….

On classe parmi les cristaux macromoléculaires :

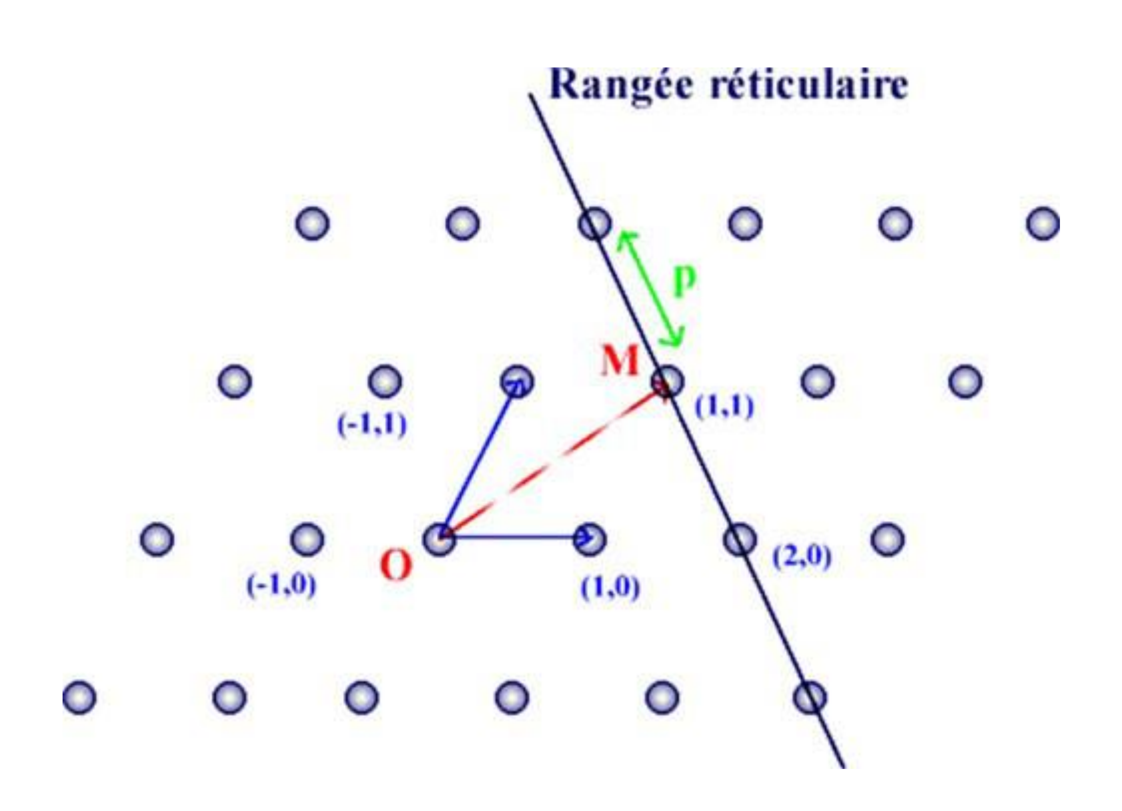
- les cristaux métalliques (Na, Fe, Cu……..).
- les cristaux ioniques (NaCl, CsCl, CaF_2……).
- les cristaux covalents (carbone à l'état graphite et diamant, Si, Ge….).

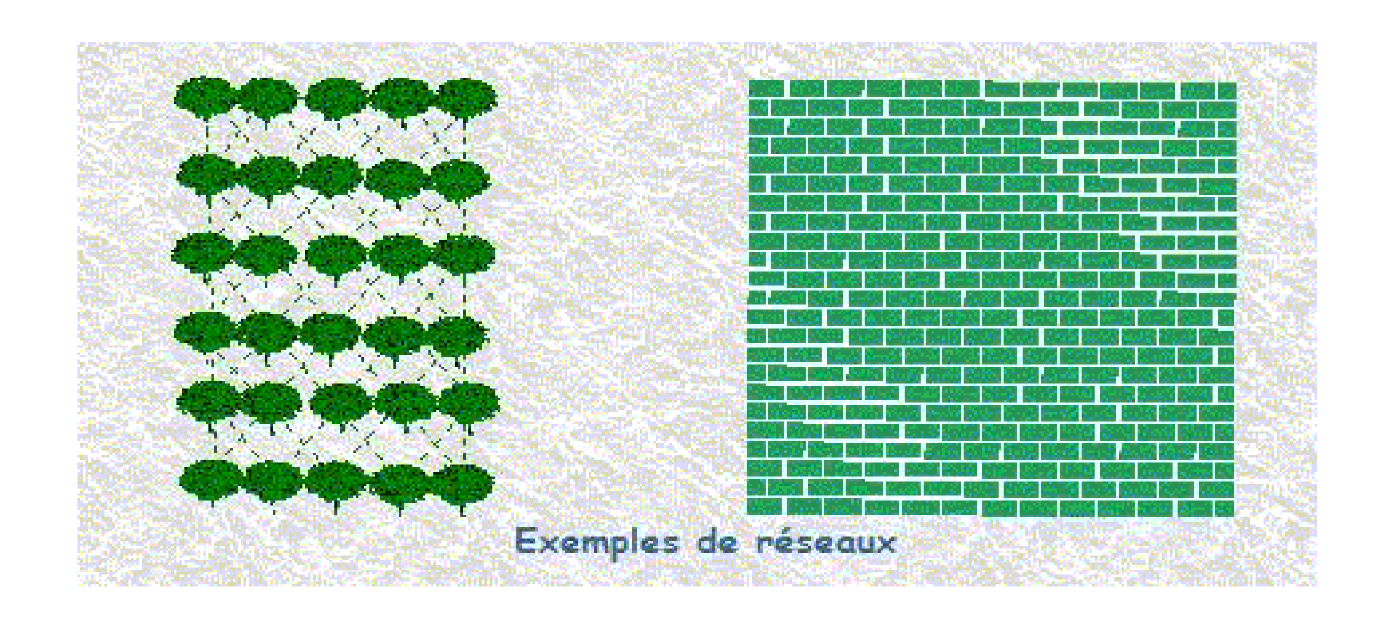
2°) RESEAU CRISTALLIN

c'est un arrangement régulier et périodique d'atomes d'ions ou de molécules retenus par des forces.

Selon la nature des liaisons qui maintiennent le réseau cristallin on distingue 4 types de solides :

Représentation schématique d’un réseau plan





Réseau cristallin, motif élémentaire et structure cristalline

on distingue 4 types de solides :

- ☞Les solides cristallins métalliques
- ☞Les solides cristallins ioniques
- ☞Les solides cristallins covalents
- ☞ Les solides cristallins moléculaires

3°) NŒUD

c’est la position occupée par une particule dans le réseau cristallin

(les points où sont logés les atomes, les ions ou les molécules)

4°) MOTIF

(Groupement Formulaire)

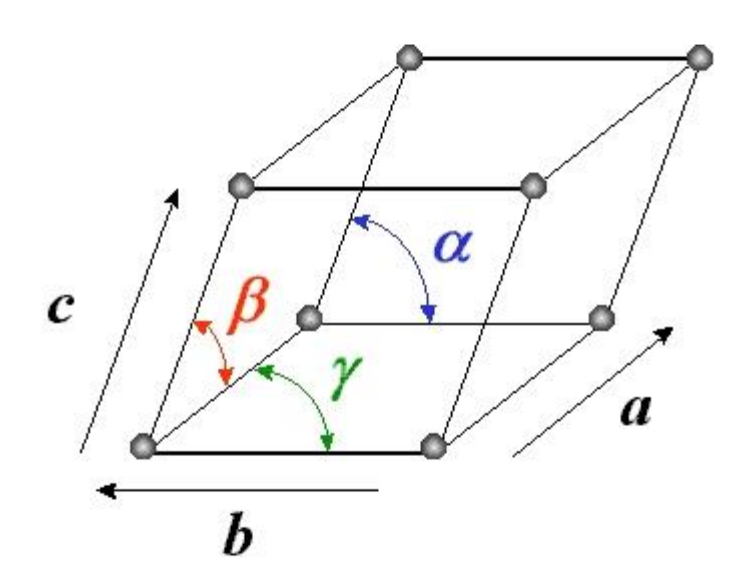
un motif peut être un atome, un ion ou une molécule.

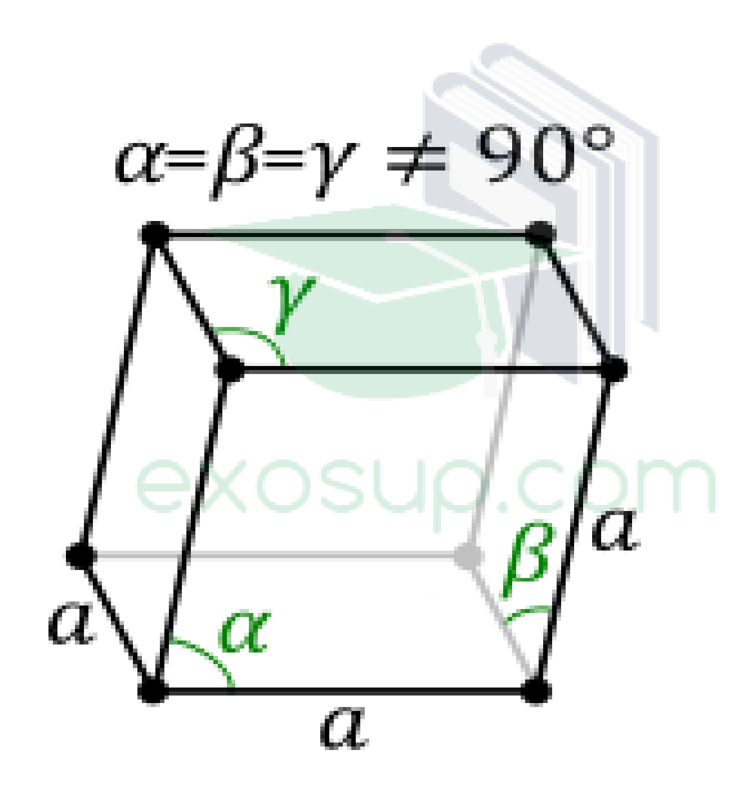
5°) MAILLE ELEMENTAIRE

c'est la plus petite entité qui permet de retrouver le réseau cristallin en entier par des opérations de transitions.

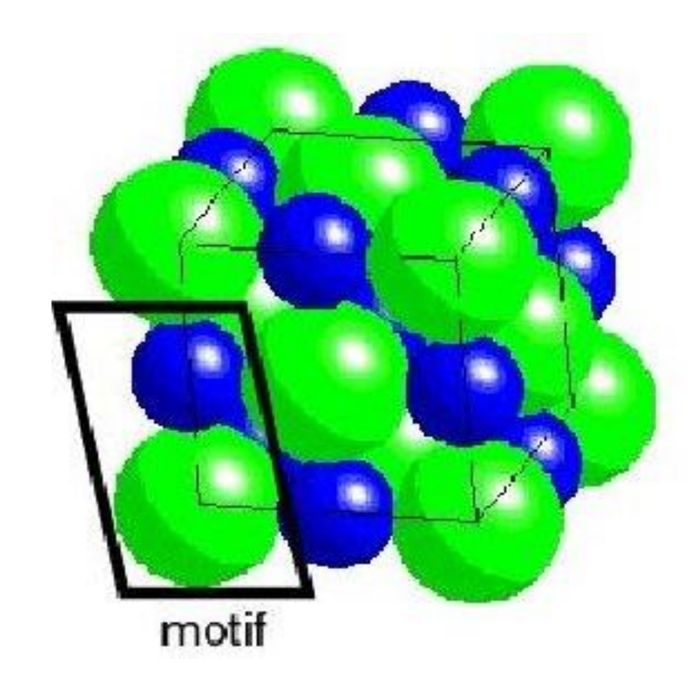
Elle corresponde à un parallélépipède défini par les paramètres a, b, c et les angles α, β et γ.

Maille cristalline (a, b, c, α, β, γ)




α=β=γ ≠ 90°
γ
β
a
a
α
a

Empilement cubique d'atomes dans une maille de chlorure de sodium



6°) LES SYSTEMES CRISTALLINS

les différentes possibilités pour choisir les paramètres a, b, c et les angles α, β et γ d'une maille génèrent 7 systèmes cristallins

Système cristallin	Paramètres
Triclinique	a ≠ b≠ c ; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinique	a ≠ b≠ c; $\alpha = \gamma$=90°;β ≠90°
Orthorhombique	a ≠ b≠ c ; $\alpha = \beta = \gamma$ = 90°
Quadratique	a = b≠ c ; $\alpha = \beta = \gamma$ = 90
Hexagonal	a=b≠ c ; $\alpha=\beta$=90°; γ =120°
Rhomboédrique	a = b= c ; $\alpha = \beta = \gamma$ ≠ 90°
Cubique	a = b = c ; $\alpha = \beta = \gamma$ = 90°

7°) COORDINENCE

C'est le nombre d'atomes (ou ions de signe opposé), les plus proche voisins de l'atome (ou ions) centrale.

8°) COORDONNEES REDUITES

Ce sont les nombres $\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}\right)$

qui représentent les coordonnées d'un atome ou d'un ion au sein de la maille.

9°) SITE

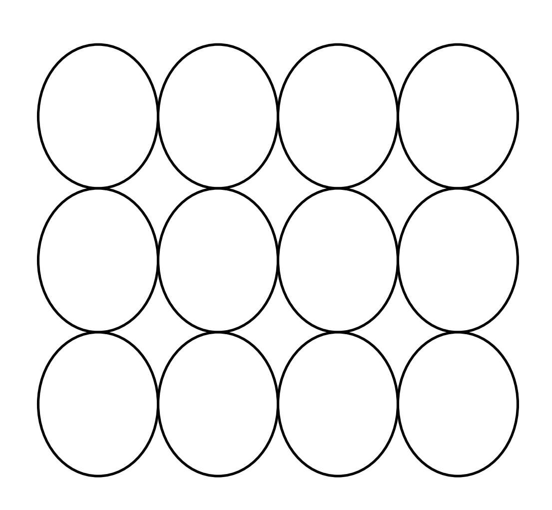
Est une cavité où vient se loger un atome ou un ion.

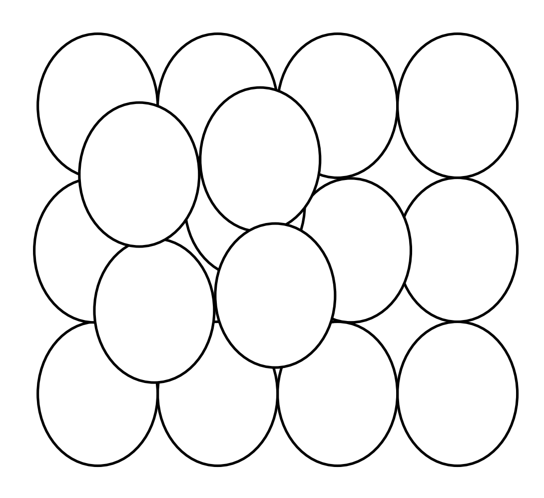
LES SOLIDES METALLIQUES

Les solides métalliques présentent des liaisons métalliques

C'est-à-dire que les électrons sont délocalisés

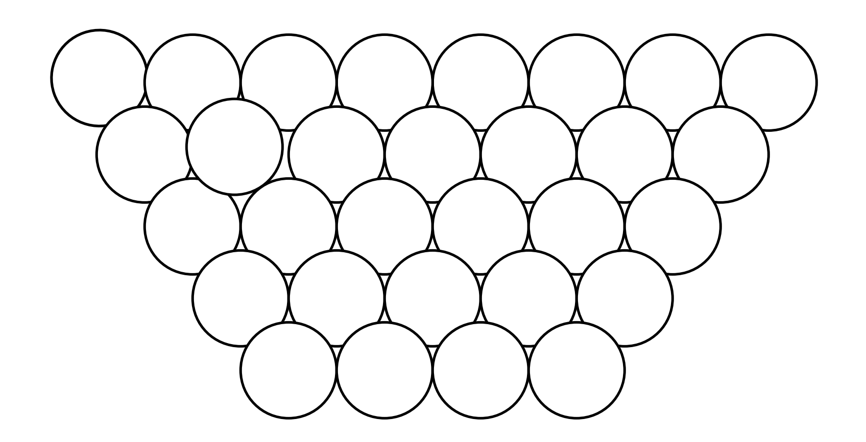
- L’empilement semi-compact





CUBIQUE SIMPLE (CS) CUBIQUE CENTRE (CC)

- **L'empilement compact :**



HEXAGONAL COMPACT
HC

CUBIQUE A FACE CENTREE
CFC

ETUDE DES RESEAUX CRISTALLINS

(CUBIQUE SIMPLE, CUBIQUE CENTRE, CUBIQUE A FACES CENTREES ET HEXAGONAL COMPACT)

Pour une étude complète il faut

1°) Représenter en perspective la maille élémentaire.

2°) Retrouver les plans de plus grande compacité des atomes.

3°) Déterminer la coordinence des atomes.

4°) Donner les coordonnées réduites des atomes.

5°) Donner les coordonnées réduites des sites possibles.

Pour une étude complète il faut

6°) Déterminer le nombre de motif par maille.

7°) Calculer la densité.

8°) Donner la projection de la maille dans le plan xoy.

9°) Etablir la relation entre le rayon atomique R et les paramètres de la maille.

10°) Calculer la valeur du rayon atomique R.

11°) Calculer le taux de compacité.

12°) Corrélation structure – propriétés physiques

Les solides cristallins métalliques

LES CRISTAUX METALLIQUES

Formés d'**ATOMES** de métal

la cohésion est assurée par des liaisons métalliques

Réseau cubique centré

Réseau cubique faces centrées

Réseau hexagonal compact

Les solides cristallins métalliques

Structures Cubiques

Al, Cu, Ag, Au, Pb, Pt, Feγ… présentent une structure cubique à faces centres.

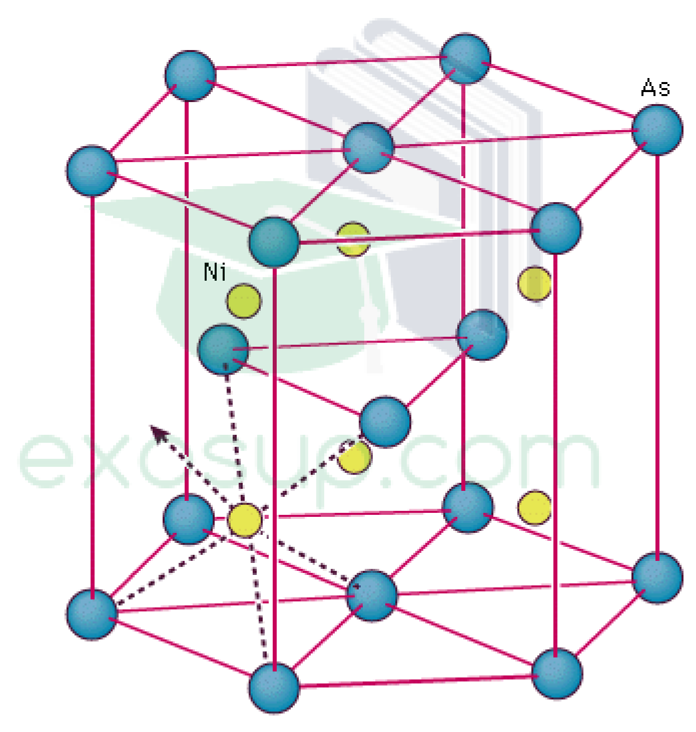
Li, Na, Rb, Cs, Ba, Feα, Mo, Zn, W… présentent une structure cubique centré.

Structures qui dérivent de HC

Be, Hg, Ca, Zn, Cd, La… cristallisent avec une structure hexagonal compact.

NiAs : Tous les sites Oh

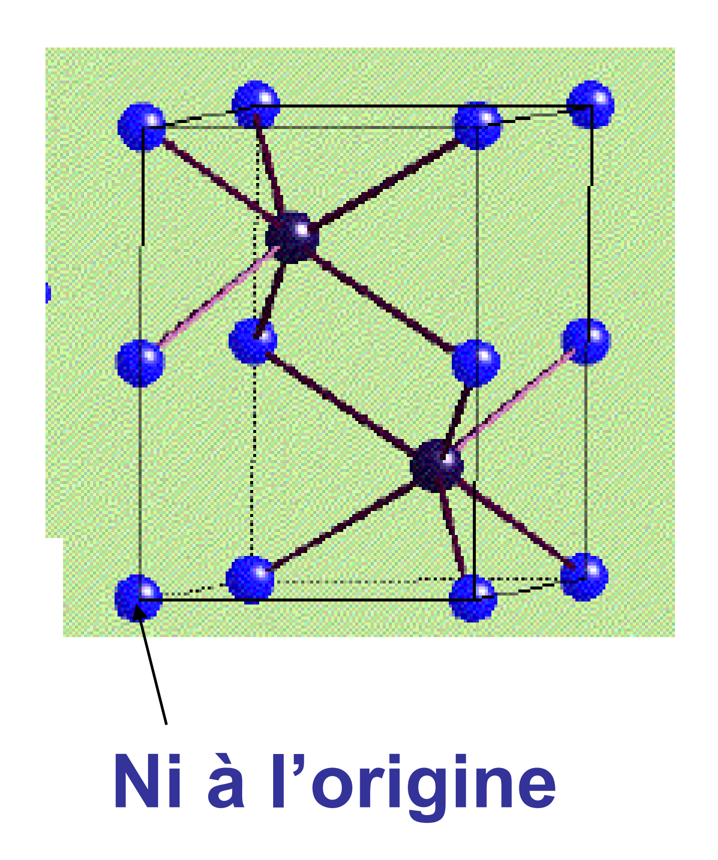
Description de la structure NiAs



Description de la structure NiAs

As (HC)

Ni dans tous les sites octaédriques



Ni à l'origine

Les solides cristallins ioniques

Structures Cubiques de type AB

CsCl [8,8], NaCl [6,6], ZnS_{blend} [4,4]

Dépend du type de site

SITE

Site ou place vacante où vient se loger un atome ou un anion.

Différentes types de sites:

Site cubique: pour qu'il soit stable il faut que $0,732 \leq \left(\frac{r+}{r-}\right) < 1$

$CsCl$ [8,8]

Site octaédrique: $0,414 \leq \left(\frac{r+}{r-}\right) < 0,732$

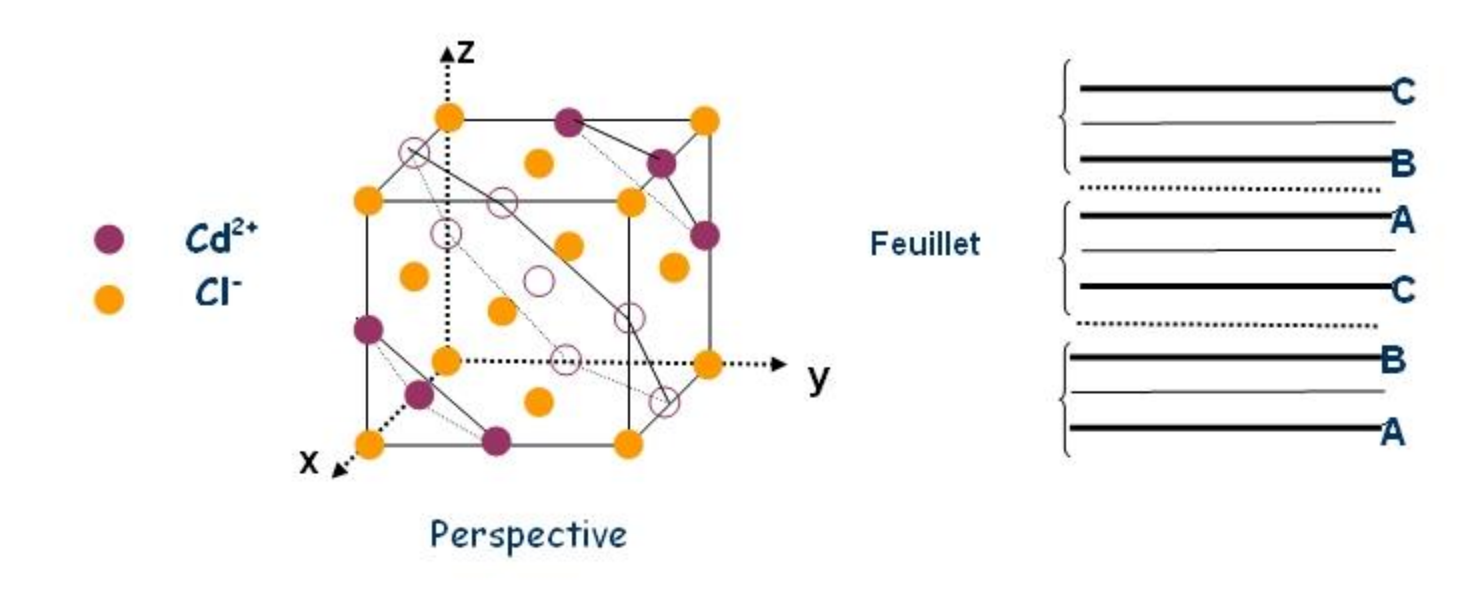
$NaCl$ [6,6]

Site tétraédrique: $0,225 \leq \left(\frac{r+}{r-}\right) < 0,414$

ZnS_{blend} [4,4]

Description de la structure $CdCl_2$

Les ions Cl^- forment un empilement cubique faces centrées et les ions Cd^{2+} occupent les sites [6] d'un plan sur deux.



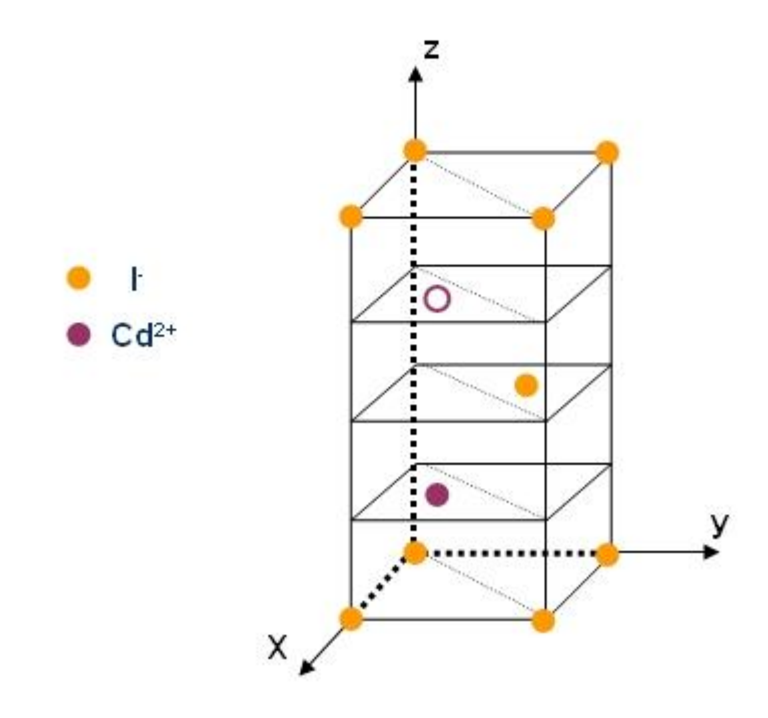
Structures qui dérivent de HC

CdI_2 : ½ des sites Oh

ZnS : ½ des sites Td (Wurtzite)

Description de la structure CdI_2

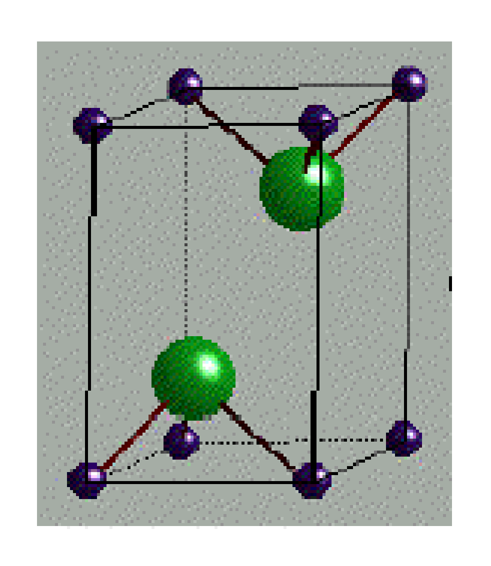
Les ions I^- forment un empilement hexagonal compact et les ions Cd^{2+} occupent les sites [6] d'un plan sur deux (z = 1/4 ou 3/4).

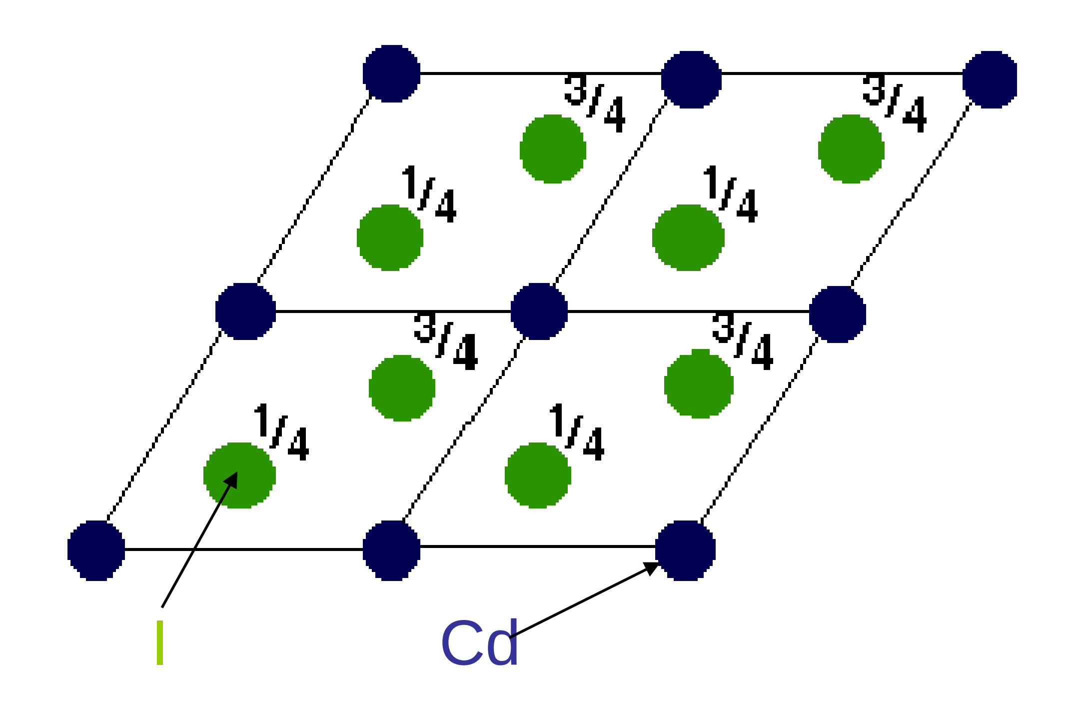


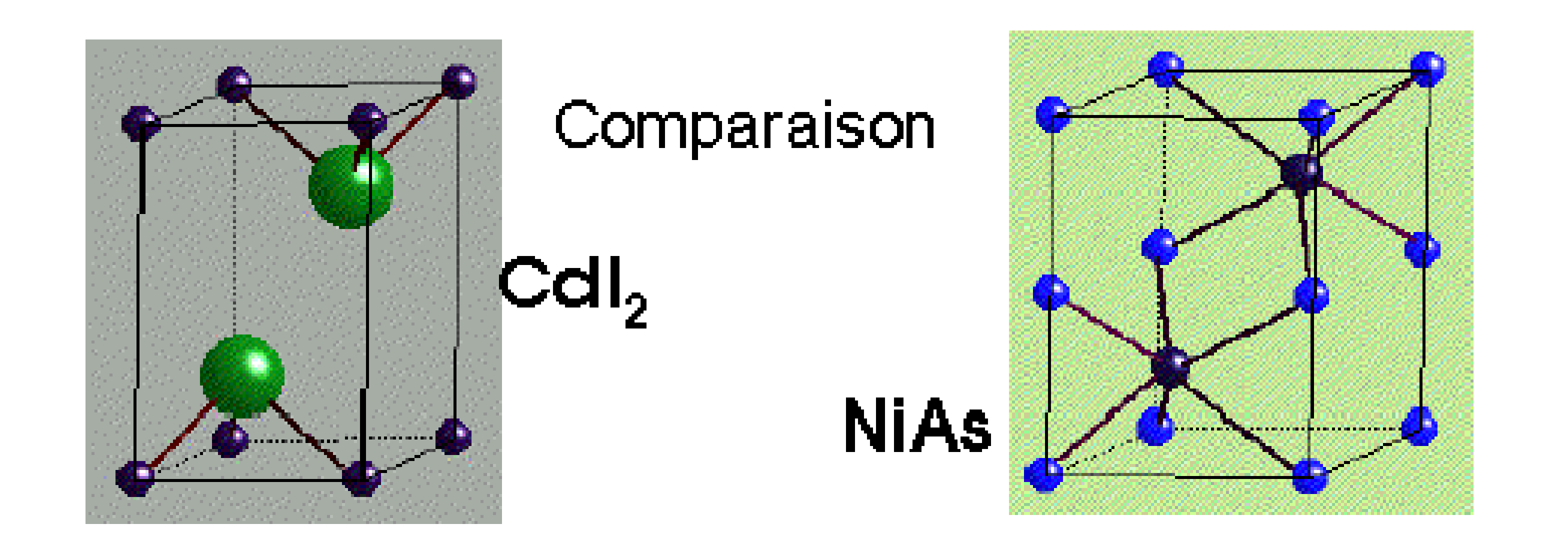
Description de la structure CdI_2

I: (HC)

Cd: dans la moitié des sites Oh



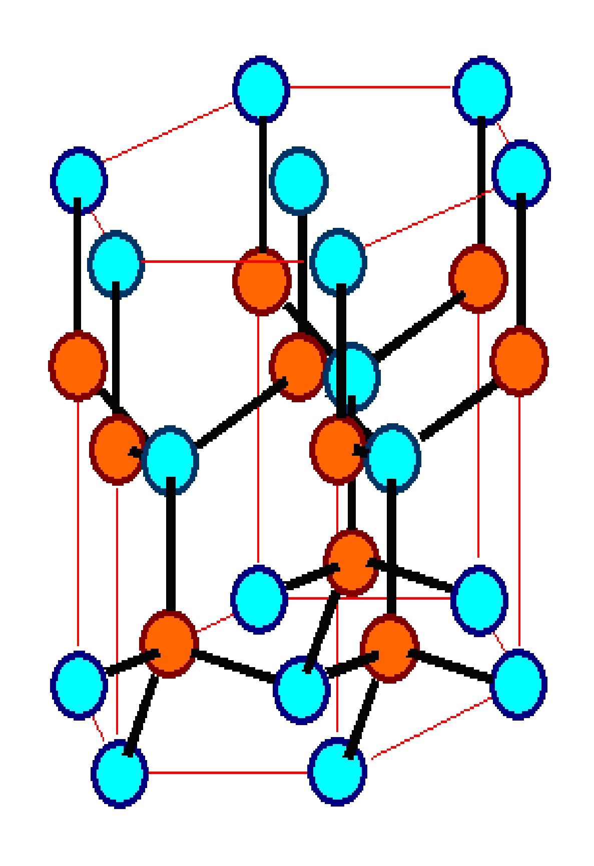




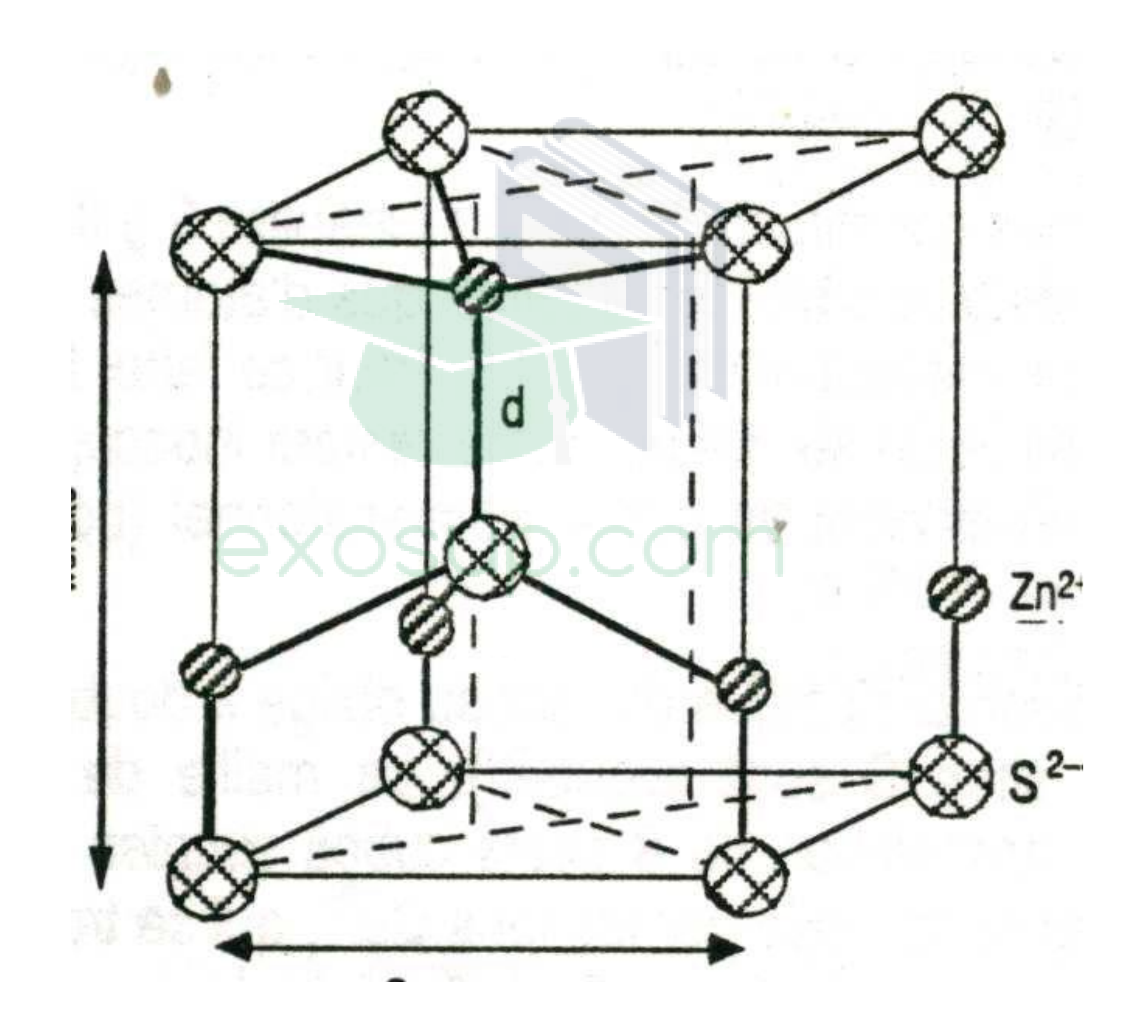
Coordination:
Cd: 6 (octaédrique)
I: 3 (pyramide triangulaire)

Coordination:
Ni: 6 (octaédrique)
As: 6 (prisme trigonal)

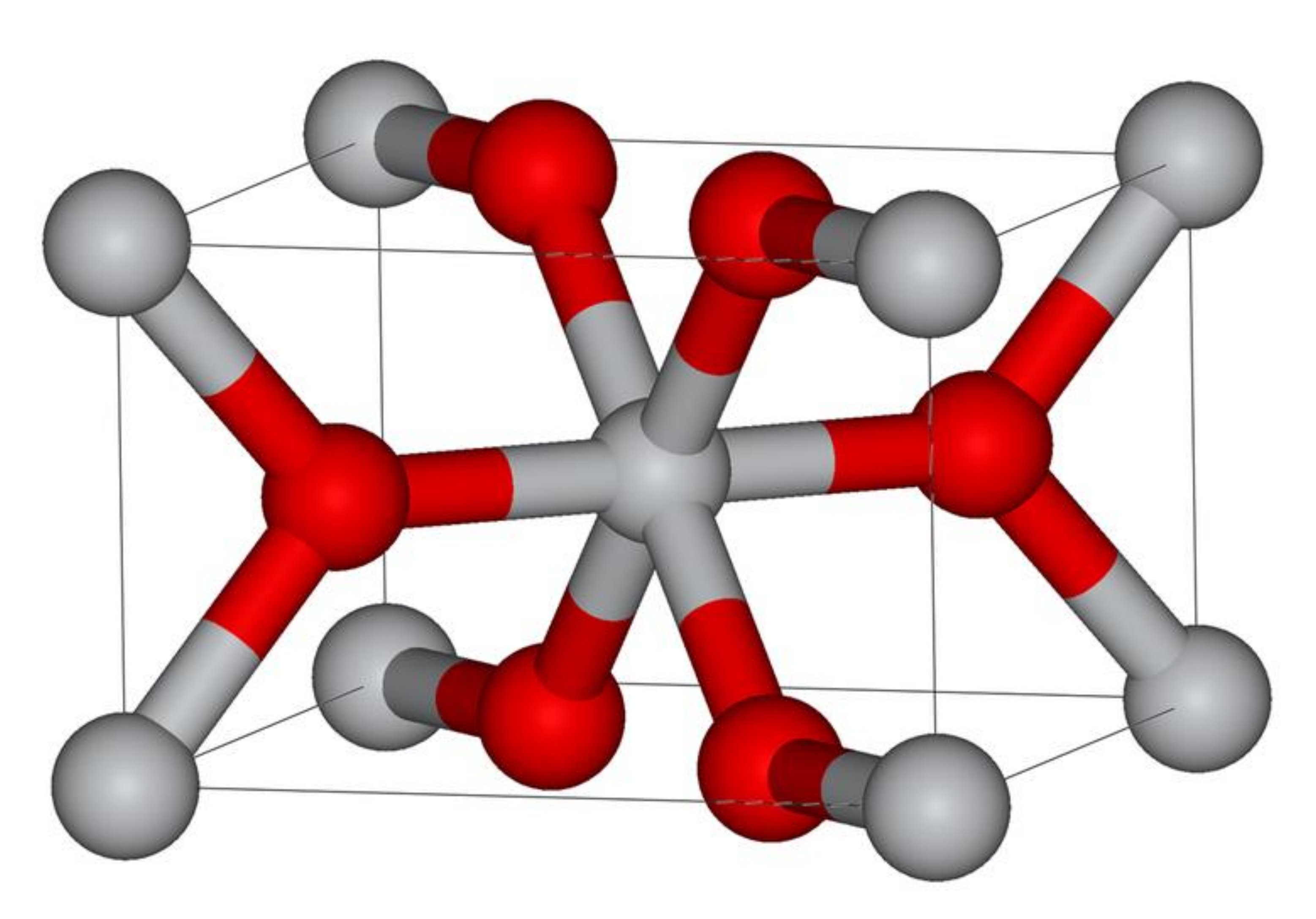
Structure type ZnS wurtzite



Structure type ZnS wurtzite



Structure type rutile TiO_2

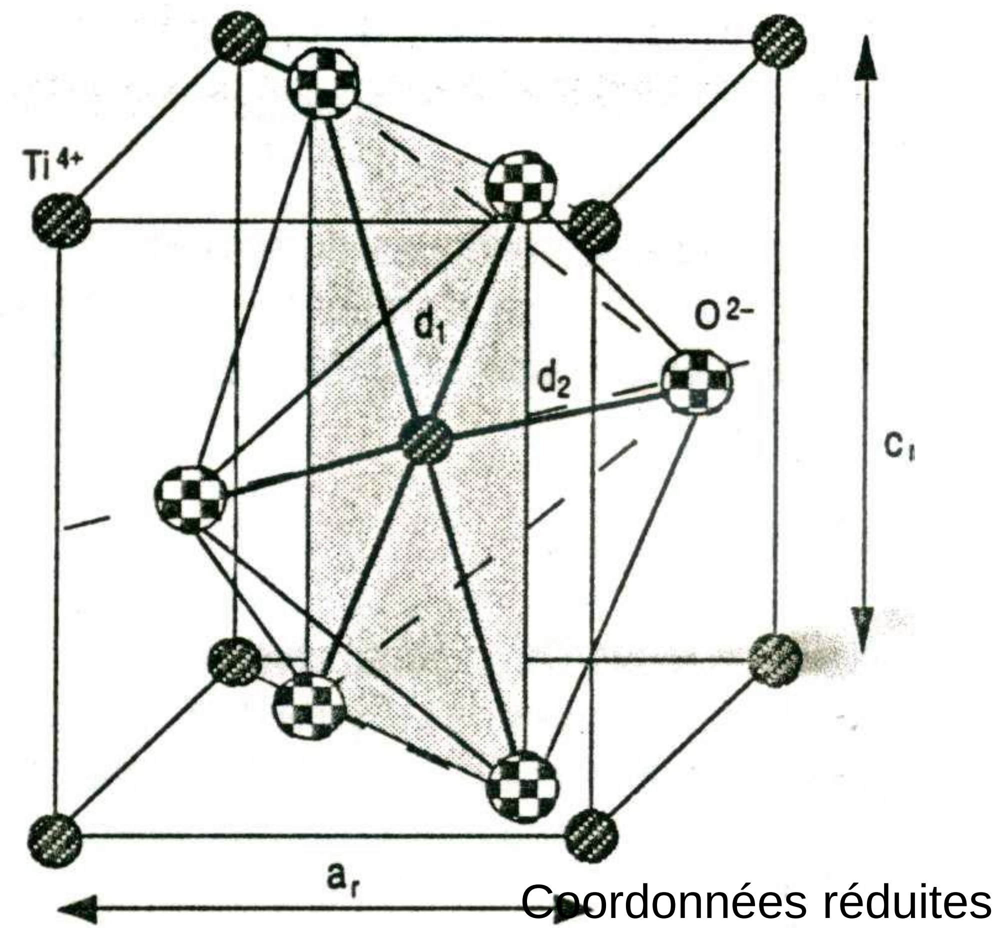


Structure type rutile TiO_2

Maille : quadratique
(ou tétragonal)

Groupe d'espace :
$P4_2/mnm$ (no 136)
avec Z = 2.

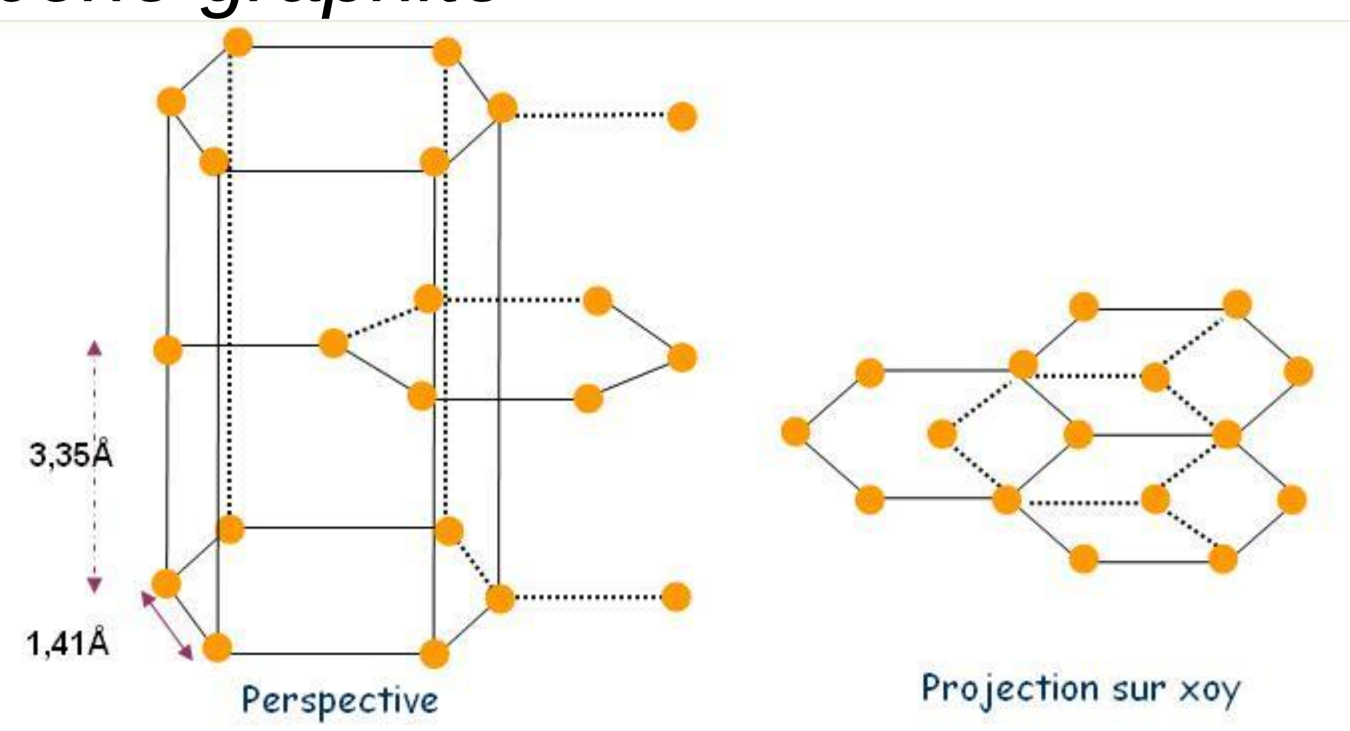
a = 4,5933 Å
c = 2,9592 Å
(V = 62,43 Å3).
.
[Ti^{4+}] = 6
[O^{2-}]=3
Ti-O $_{moyenne}$ = 1,955 Å.



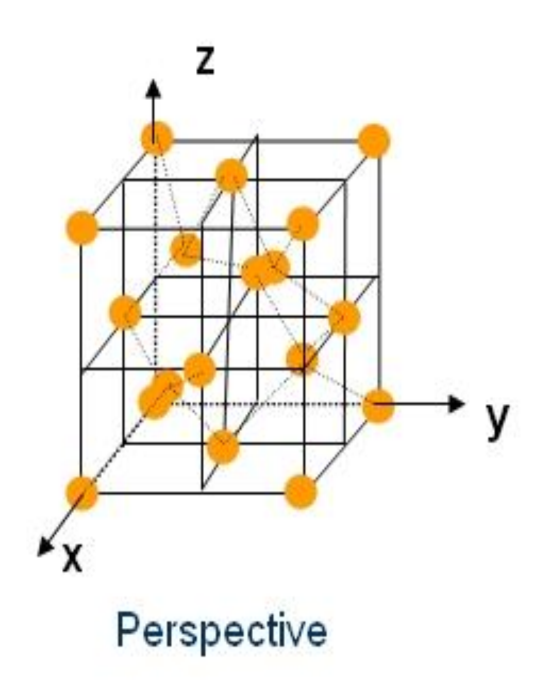
Coordonnées réduites
Ti^{4+}: (0 0 0) (1/2 1/2 1/2)
O^{2-} : ±(u u 0) ±(1/2-u u+1/2 1/2)
avec u=0.30

Les solides cristallins covalents

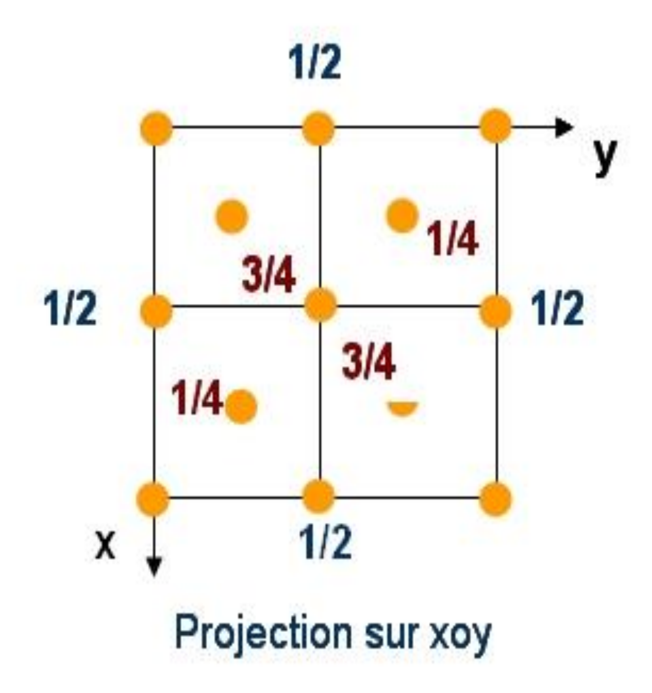
- *Carbone graphite*



- Carbone diamant



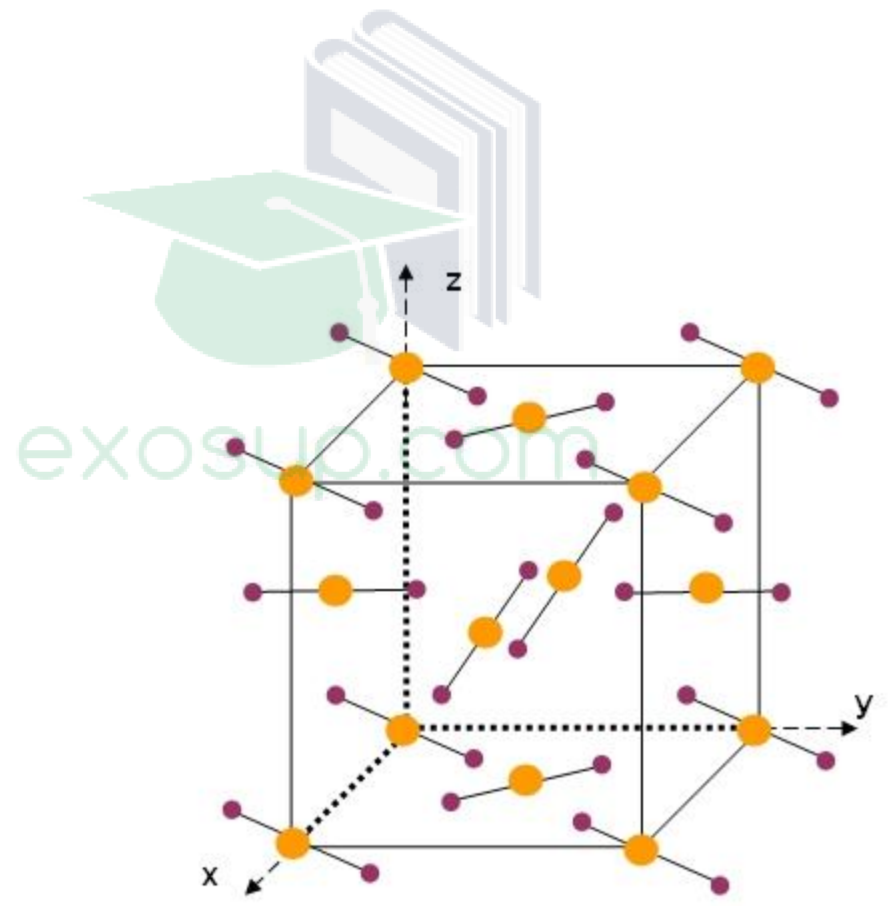
Perspective



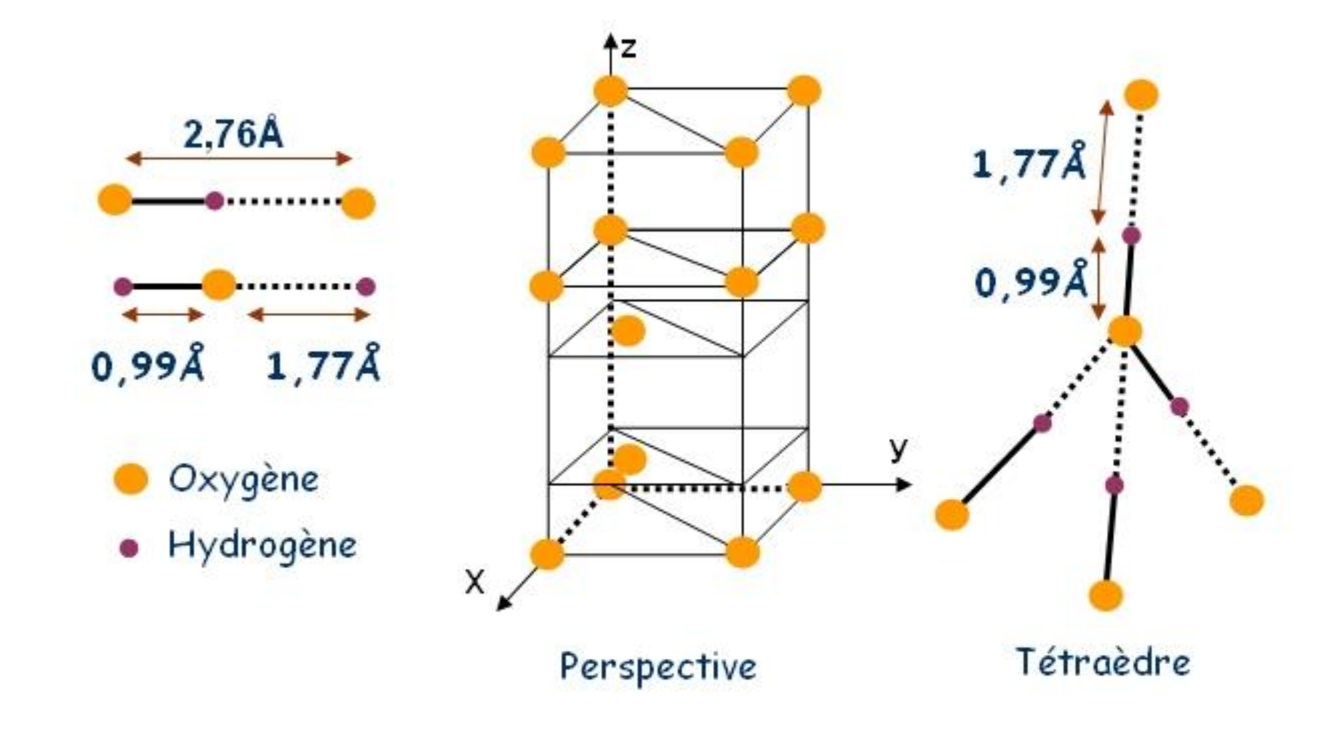
Projection sur xoy

Les solides cristallins moléculaires

- Dioxyde de carbone



- Glace hexagonale *(la tridymite)*



- *Remarque : L’eau solide (glace) peut exister sous plusieurs formes cristallines (varités allotropiques) cette varité est la plus stable et s’appelle la tridymite.*

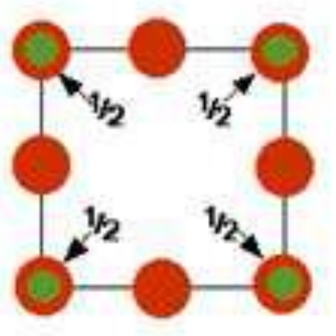
Structures complexes

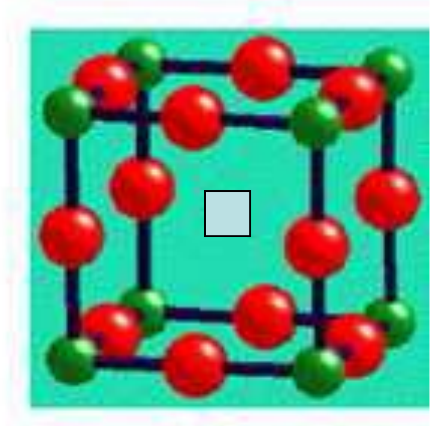
Composés de type MO_3

STRUCTURE DE TYPE RHENITE ReO_3

La rhénite est l'oxyde de rhénium ReO_3
symétrie cubique

ReO_3
Trioxyde de rhénium





Représentation de la structure
de ReO_3 en prenant l'origine sur un
cation Re^{6+}.



Au centre de chaque maille cubique, il existe une cavité (place vide) énorme pouvant accueillir un gros cation. Ceci fait de la structure AX_3, une structure d'accueil.

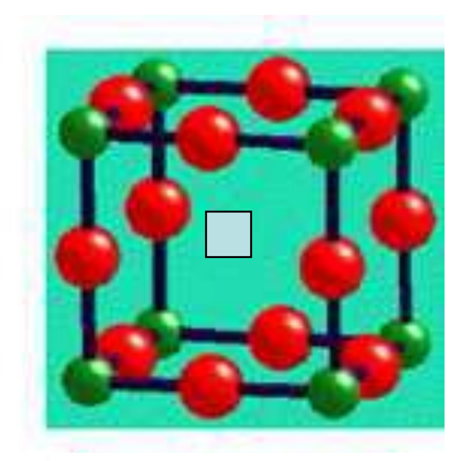
- Réseau: Cubique mode P. Le paramètre de la maille $a_{rhénite} = 2[r(O^{2-}) + r(Re^{6+})]$.
- Motif: **Re^{6+}: (0, 0, 0)** ;

  O^{2-}: (1/2, 0, 0) ;(0, 1/2, 0) ;(0, 0, 1/2)
- n= 1 donc on a une mole de ReO_3 par maille.
- coordinence : **Re^{6+} : 6 (octaédrique)** ;

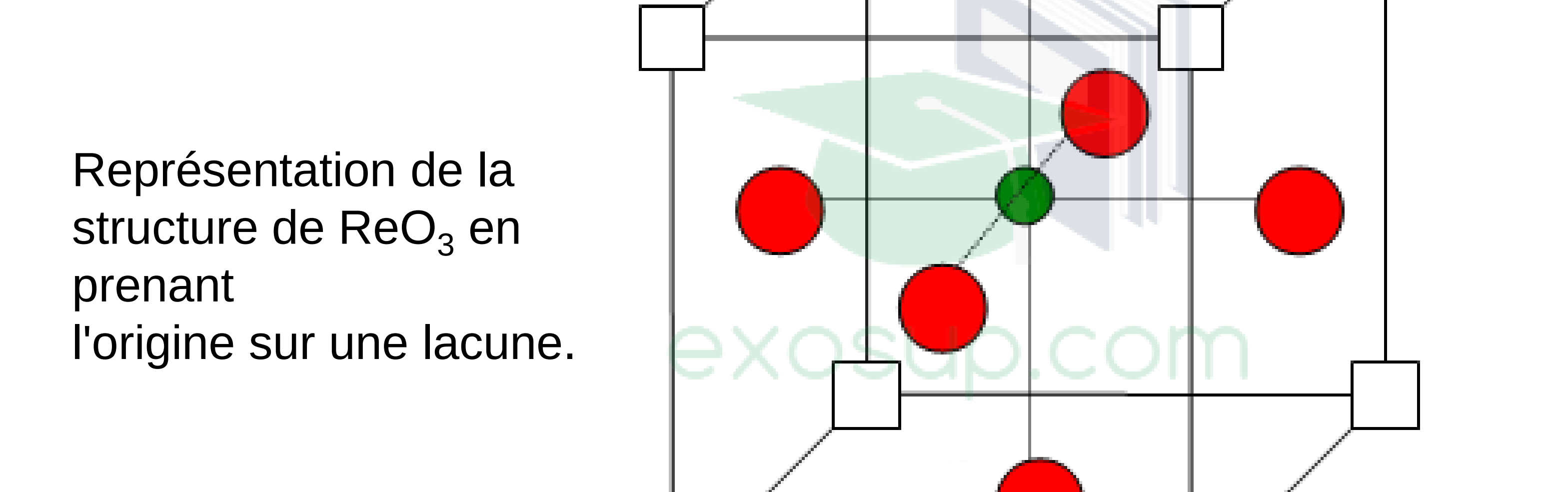
  O^{2-} : 2 (linéaire)

- les octaèdres ReO_6 partagent seulement les sommets.
- La structure peut être observée comme un oxyde c.f.c avec ¼ des sites vacants (au centre de la maille).

La figure suivante de la maille de ReO_3 se déduit de la figure précédente par une simple translation de réseau (1/2,1/2,1/2). Elle montre en réalité que la structure rhénite est dérivée d'un empilement c.f.c caractérisé par la présence de 25% de lacunes



Représentation de la structure de ReO_3 en prenant
l'origine sur une lacune.



: Re^{6+}

: O^{2-}

La structure rhénite se caractérise par un assemblage tridimensionnel d'octaèdres MX_3 (M: cation et X: O^{2-} ou F^-) qui se connectent entre eux par des sommets communs.

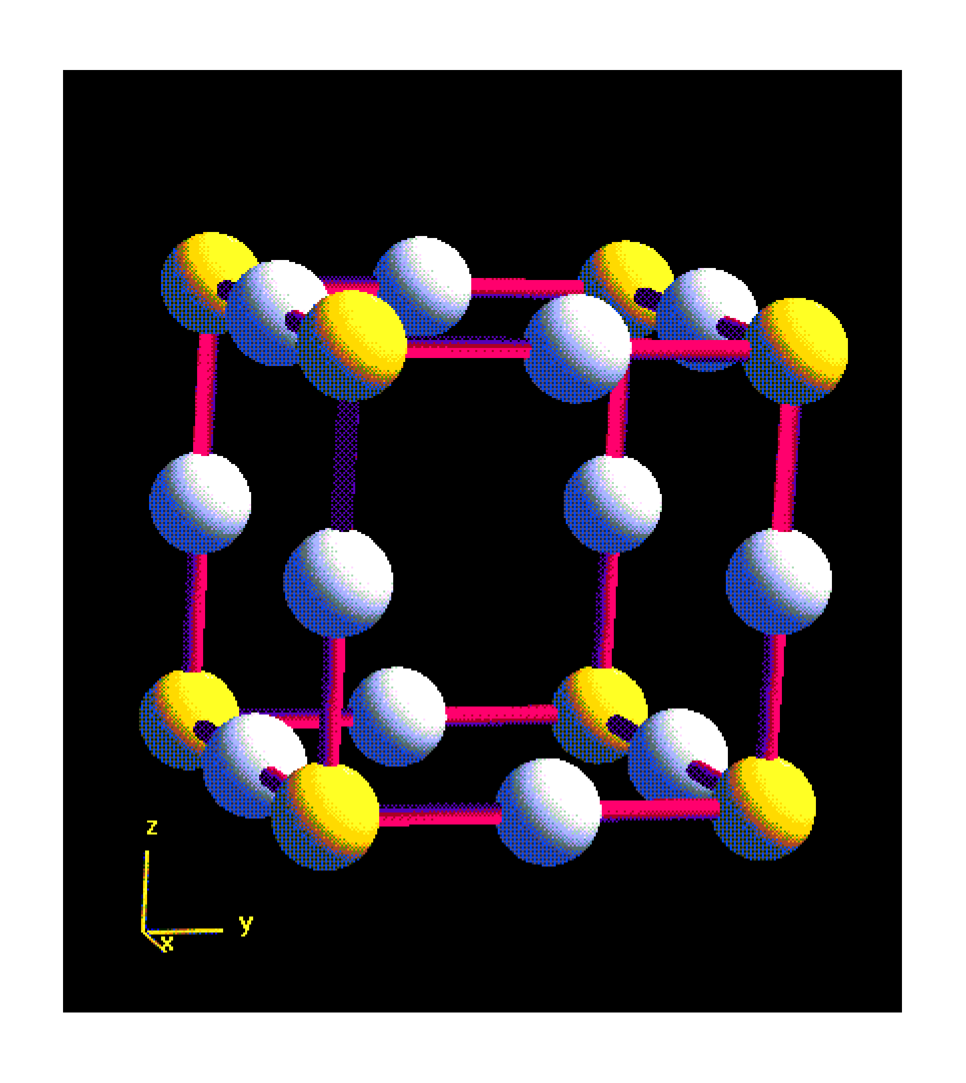
Exemples: WO_3 , AlF_3 , ScF_3 , FeF_3 , CoF_3 , $Sc(OH)_3$ (distordu).


1
2

STRUCTURE DE TYPE RHENITE
ReO_3

groupe d'**espace :** Pm-3m
N°: 221

paramètre:
a = 3.74774 Å
Positions atomiques :
Re (0, 0, 0)
O (1/2, 0, 0) (0, 1/2, 0) (0, 0, 1/2)



Composés de type Pérovskite AMO_3

La pérovskite : $CaTiO_3$

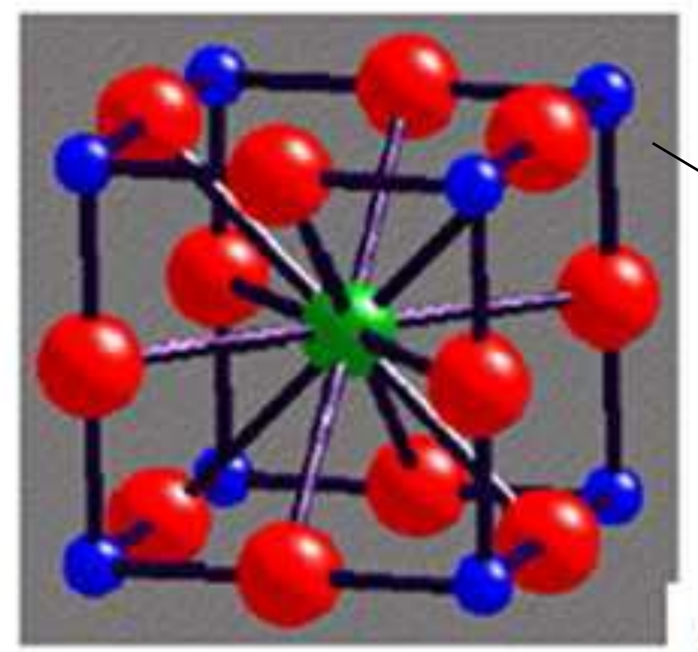
Une pérovskite est un composé, qui a la formule générale ABX_3 :

A est un gros cation (r(A) voisin de 1Å comme Ca^{2+}

B petit cation dont le rayon est de l'ordre de 0,6 à 0,7 Å comme Ti^{4+}

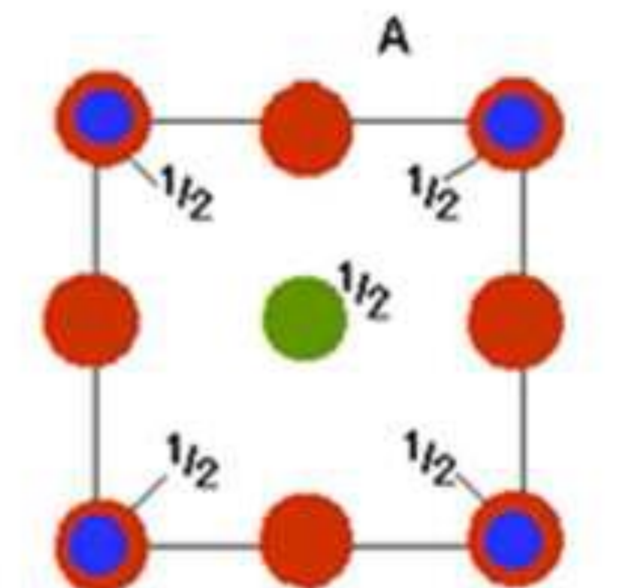
Composés de type Pérovskite AMO_3

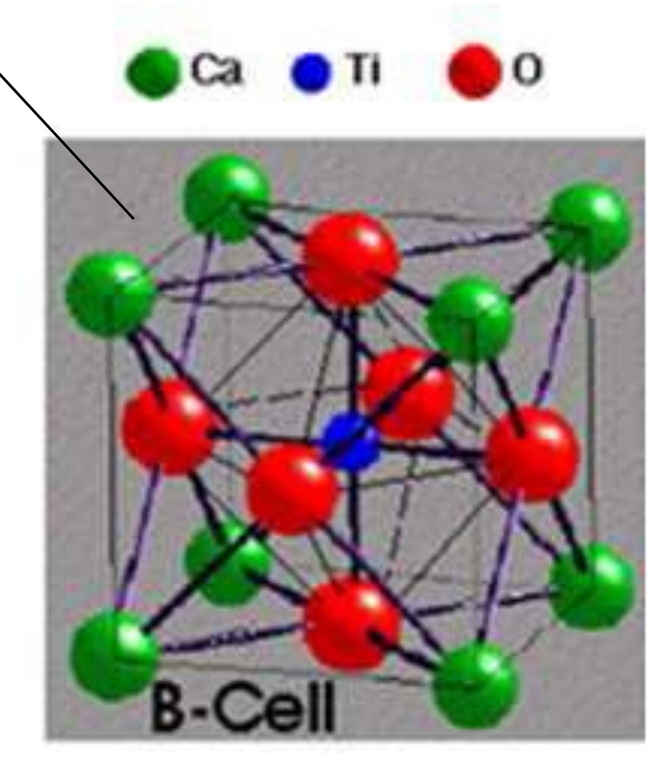
La structure de la pérovskite (ou titanate de calcium) $CaTiO_3$ peut être décrite à partir de la structure rhénite. Les ions Ti^{4+} remplacent les ions Re^{6+} dans le réseau C.F.C lacunaire des ions O^{2-}. L'ion Ca^{2+}, plus gros, se place au centre de la maille cubique simple (maille A).



Structure de la pérovskite $CaTiO_3$
Maille A : Origine sur un Ti^{4+}.
Maille B : Origine sur un Ca^{2+}.

Pérovskite
$CaTiO_3$





Exemple :

$A^{II}B^{IV}O_3$:$CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaUO_3$, $PdRuO_3$

$A^{I}B^{V}O_3$: $NaNbO_3$, KWO_3,..

$A^{III}B^{III}O_3$: $LaMnO_3$, $GdFeO_3$,..),

$A^{I}B^{II}F_3$: $NaFeF_3$, $KMgF_3$,..)

et même des oxyfluorures comme $KNbO_2F$

.....

- Réseau: Cubique P (structure idéalisée),
- Motif: Ti^{4+} : (0, 0, 0) ; Ca^{2+} : (1/2, 1/2, 1/2) ; O^{2-} : (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2)

On a donc n = 1 $CaTiO_3$ par maille.

- Coordinence :

- Ca^{2+} est en coordinence 12 (cuboctaèdre)
- Ti^{4+} est en coordinence 6 (octaèdre).
- O^{2-} forme des octaèdres distordus (4 x Ca^{2+} + 2 x Ti^{4+}).

❖ Polyèdres :

- Octaèdres TiO_6 liés par sommets
- Cuboctaèdres CaO_{12} liés par les faces.

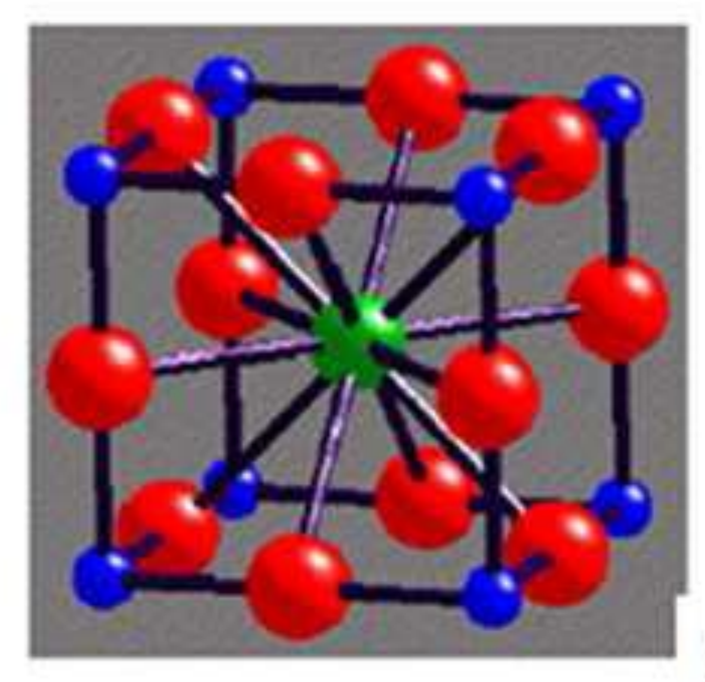
ReO_3 ⟷ **Pérovskite**

Le site en coordinence 12 est vide

Le site en coordinence 12 est occupé par un gros cation.

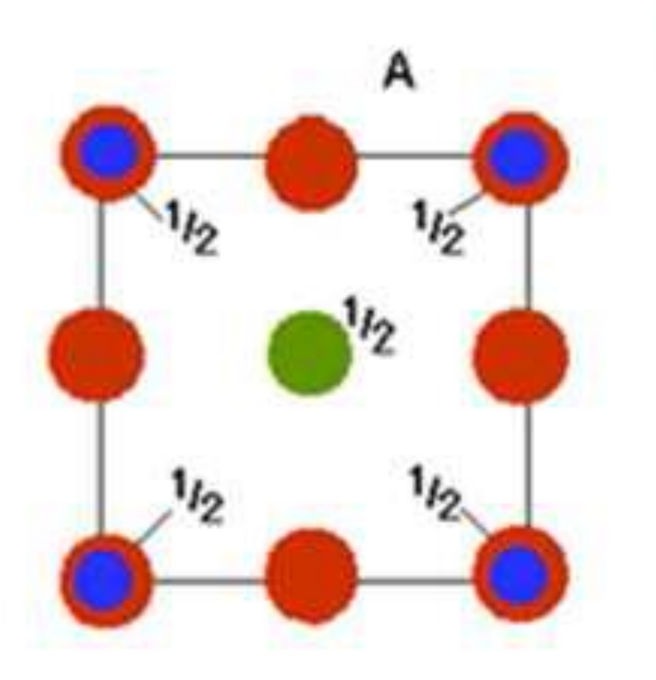
Règle géométrique de stabilité de la structure pérovskite :

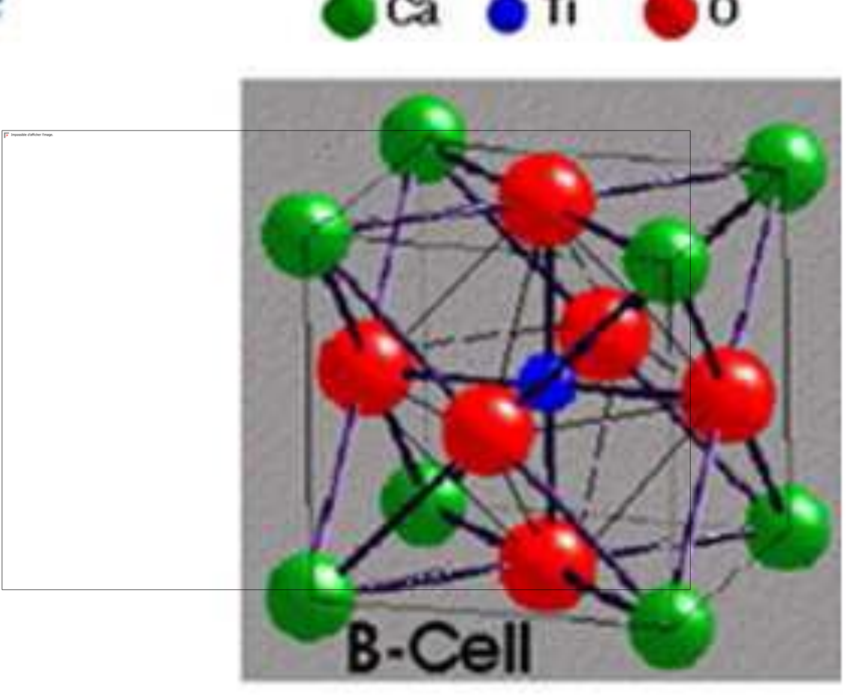
Le paramètre de la maille $a_{pérovskite}$ peut être calculé en appliquant les relations suivantes:



(origine sur un gros cation A), on a:
D'une part la tangence des ions A^{n+} ($R(A^{n+}) = r_1$) et des ions X^{m-} ($R(X^{m-}) = R$) suivant la diagonale de la face de la maille.

Pérovskite
$CaTiO_3$





- $a_{pérovskite} \sqrt{2} = 2\ (r_1 + R).$

D'où

- $a_{pérovskite} = \sqrt{2}\ (r_1 + R).$

D'autre part, la tangente des ions B^{p+} et des ions X^{m-} le long d'une arête de la maille :

$(R(B^{p+})= r_2)$

$(R(X^{m-})= R)$

$$a'_{pérovskite.}= 2(r_2 +R).$$

- Remarque

(Le paramètre de maille à prendre en considération sera la plus grande des deux valeurs obtenues).

et on trouve la règle suivante :

$$\sqrt{2}\,(r_1 + R) \simeq 2\,(r_2 + R).$$

La structure de type pérovskite présente parfois des déformations.

La nature de celle-ci dépend très étroitement de la taille respective des ions A et B.

La stabilité de la structure dépend ainsi du facteur de tolérance de Goldschmidt t.

On estime la relation suivante :

$$\sqrt{2}\ (r_1 + R) = t\ 2(r_2 + R)$$

Avec t : facteur de tolérance de Goldschmidt

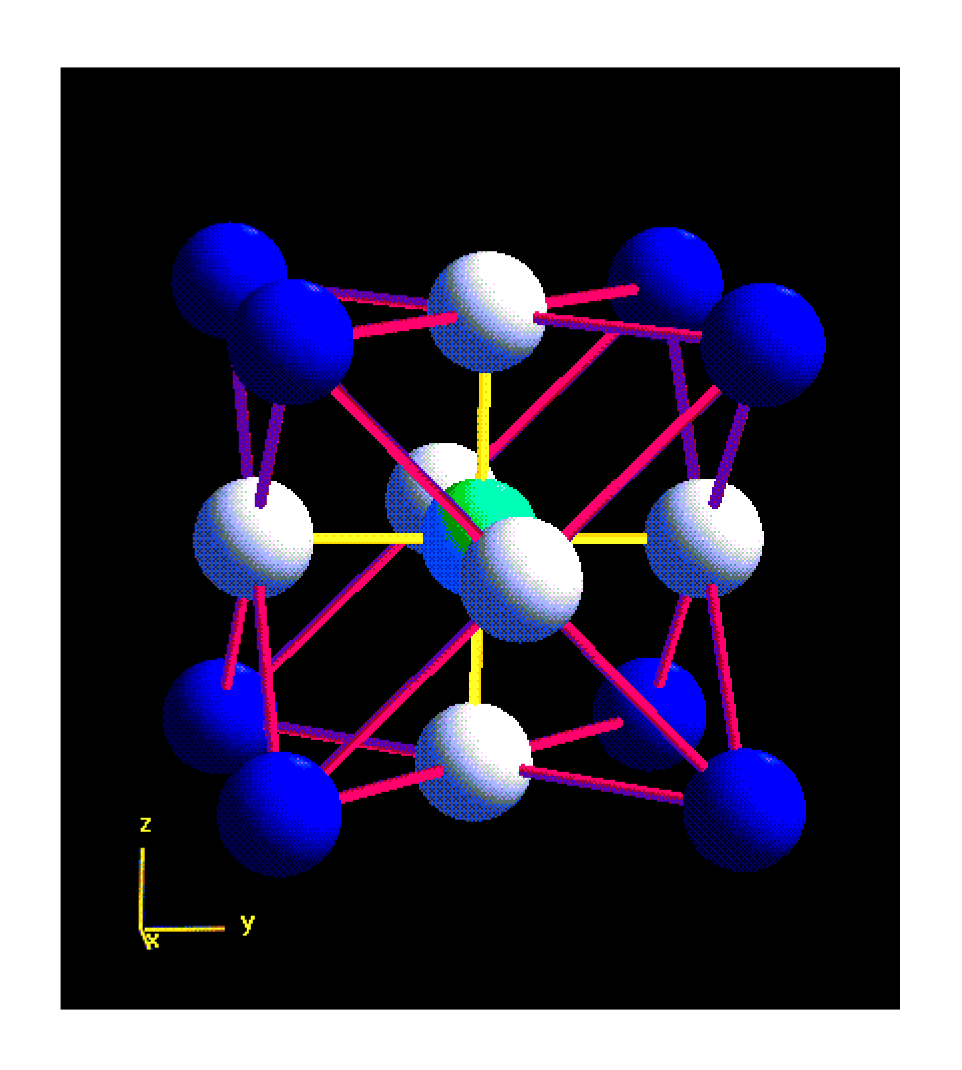
$$t = \frac{\sqrt{2}}{2}\frac{R + r1}{R + r2}$$

Le facteur de tolérance de Goldschmidt permet d'avoir une idée de la stabilité de la structure pérovskite ABO_3 en fonction des rayons des ions A, B et O. Il est donné par :

$$t = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{RO + rA}{RO + rB}$$

- Pour $t<0,77$ on a plus de pérovskite, on trouve par contre la structure ilménite (dérivée de la structure corindon).
- Pour $0,77< t< 0,85$ dite zone intermédiaire, on a une pérovskite déformée.
- Pour $0,85< t < 1$ on a une structure pérovskite idéale ou déformée.

- La pérovskite



Cristallographie de la pérovskite

- Maille: orthorhombique
- groupe d'espace: *Pbnm*
- Z = 4 unités formulaires par maille
- paramètres de maille à température ambiante sont a = 5,388 Å, b= 5,447 Å et c= 7,654 Å
- volume de la maille: 224,6 $Å^3$
- masse volumique: 4,02 g/cm^3.
- [Ti]: 6
- Ti-O moyenne est 1,97 Å.
- [Ca]: 12
- Ca-O varient entre 2,4 et 3,23 Å

Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B : ferroélasticité (*$SrTiO_3$*), ferroélectricité (*$BaTiO_3$*), antiferroélectricité ($PbZrO_3$), ferromagnétisme ($YTiO_3$), antiferromagnétisme ($LaTiO_3$), etc.

Le groupe de la pérovskite:

formé d'espèces minérales qui est mis à profit pour fabriquer une nouvelle génération de cellules solaires à haut rendement.

Corindon



La variété naturelle de l'oxyde d'aluminium est le corindon

α-Al_2O_3

L'alumine = oxyde d'aluminium anhydre = Al_2O_3

Elle présente un polymorphisme structural remarquable avec les variétés α-, γ-, δ-, θ, κ-, ε-, η-, χ-Al_2O_3.

Cristallographie

- **La phase alpha Al_2O_3** a une structure rhomboédrique.

Cristallographie

- Les ions O^{2-} forment un réseau hexagonal compact

alternance de plans A-B

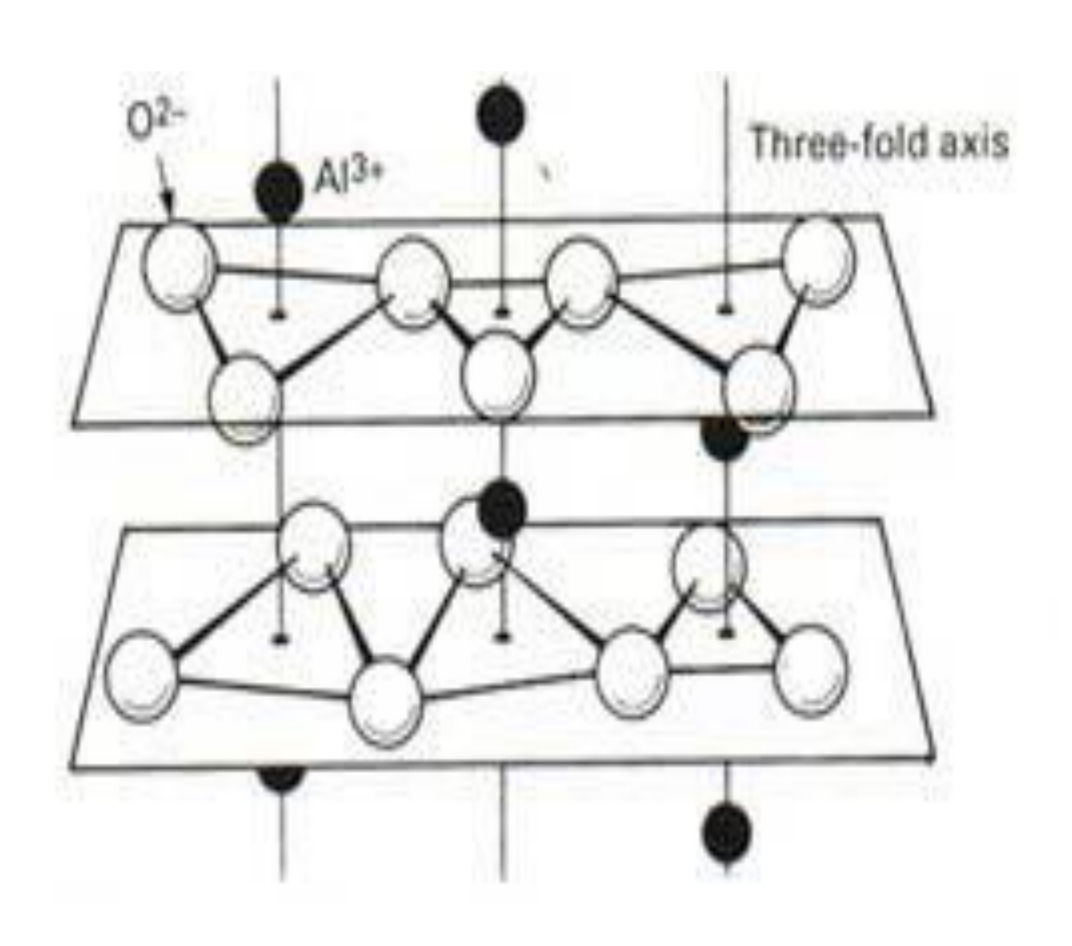
- les ions Al^{3+} occupent les deux-tiers des sites interstitiels octaédriques avec trois types de plans a, b et c en alternance.

On a donc une alternance

A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A-a…

- a = 4,76 Å ;
- c = 12,97 Å.

Structure Corindon Al_2O_3



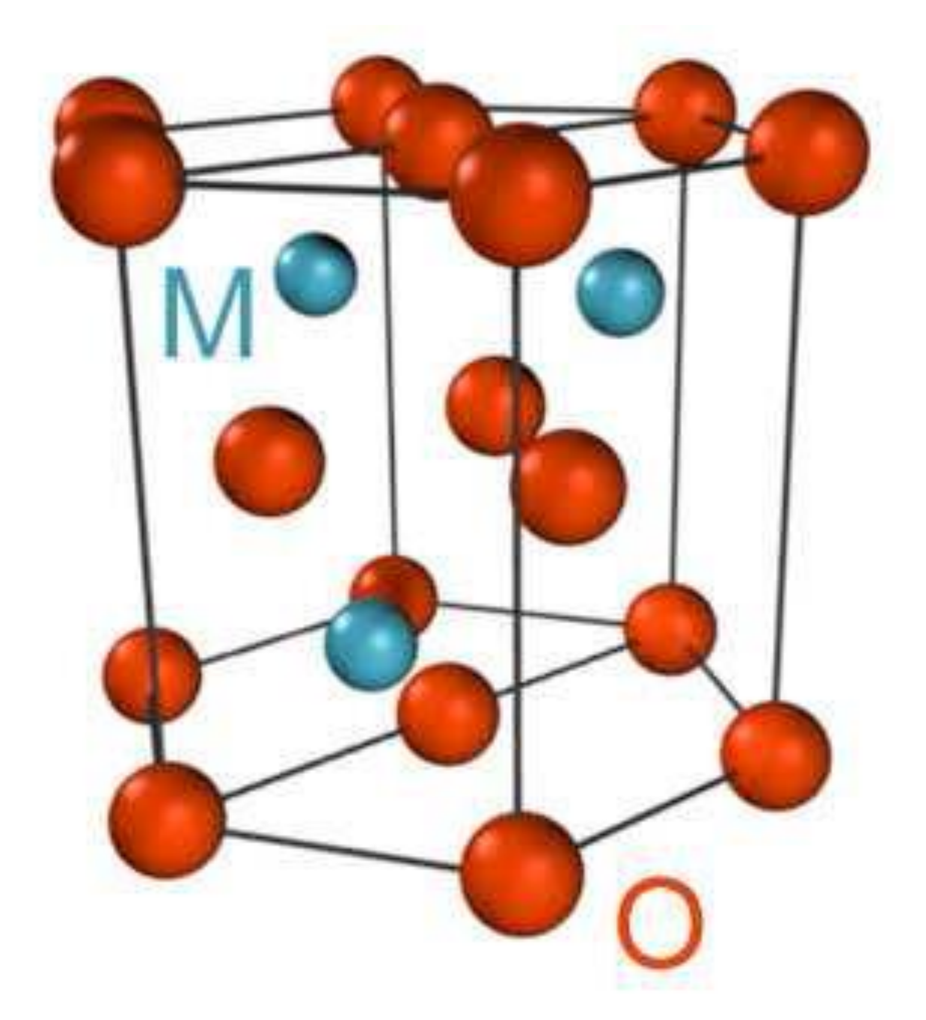
Corindon α-M_2O_3

Atomes par maille : 1 M_2O_3

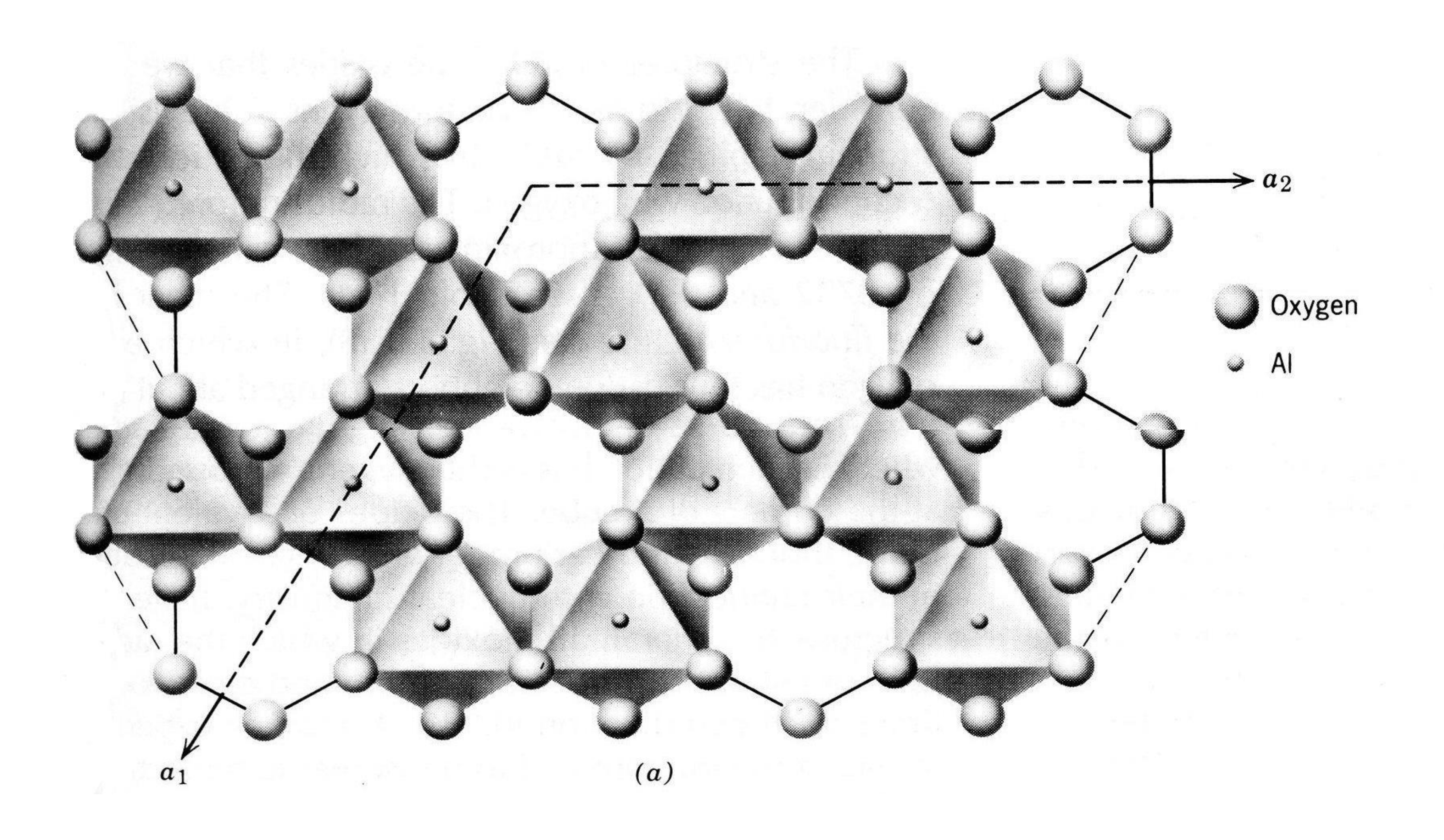
Coordinence : 6/4

Géométrie : Octaédrique / tétraédrique

Assimilable à : Hexagonal compact de O^{2-} avec 2/3 des sites interstitiels octaédriques remplis avec M^{3+}



Structure cristalline du corindon



Des pierres jumelles



- Le **corindon** est une espèce minérale, de formule Al_2O_3 et aussi parfois noté

$$\alpha\text{-}Al_2O_3$$

- composée d'oxyde d'aluminium anhydre cristallisé
- en raison de sa dureté: est utilisé comme
  - matériau réfractaire.
  - Abrasif
  - matériau d’outillage

- Sa bonne tenue mécanique à haute température,
- sa dureté élevée,
- son excellente résistance à l'usure,
- sa grande résistivité électrique et
- son inertie chimique importante

font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés

L'alumine est un composé très dur : seul le diamant et quelques produits de synthèse ont

une dureté supérieure.

A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants.

Elle fond à plus de 2000 °C.

L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C.

Elle est étanche aux gaz jusqu'à 1300°C.

La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire,

- par exemple pour le revêtement de fours
- ou comme creusets,
- tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques.
-

L'alumine offre également une bonne isolation électrique à température élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l’utiliser

comme matériau d’outillage

STRUCTURE DE TYPE Spinelle AB_2O_4

- Le spinelle est un minéral naturel de formule $MgAl_2O_4$.
- Formule générale AM_2O_4.

Avec A: ion bivalent (ex. Mg^{2+}) et

M: ion trivalent (ex. Al^{3+}).

La structure spinelle comporte 8 groupements c.f.c d'ions oxygènes O^{2-},

Donc: 32 sites octaédriques

64 sites tétraédriques

Le taux d'occupation des sites tétraédriques contenant les cations divalents est de 1/8,

Le taux d'occupation des sites octaédriques occupés par les cations trivalents est de 1/2.

C'est une structure (de symétrie cubique) très importante à cause des propriétés ferri- ou antiferromagnétiques des matériaux cristallisant dans ce type structural.

Spinelle direct ou normal

- $[A^{2+}]_{Tetra}\ [(M_2^{3+})]_{Octa}O_4$

Spinelle inverse.

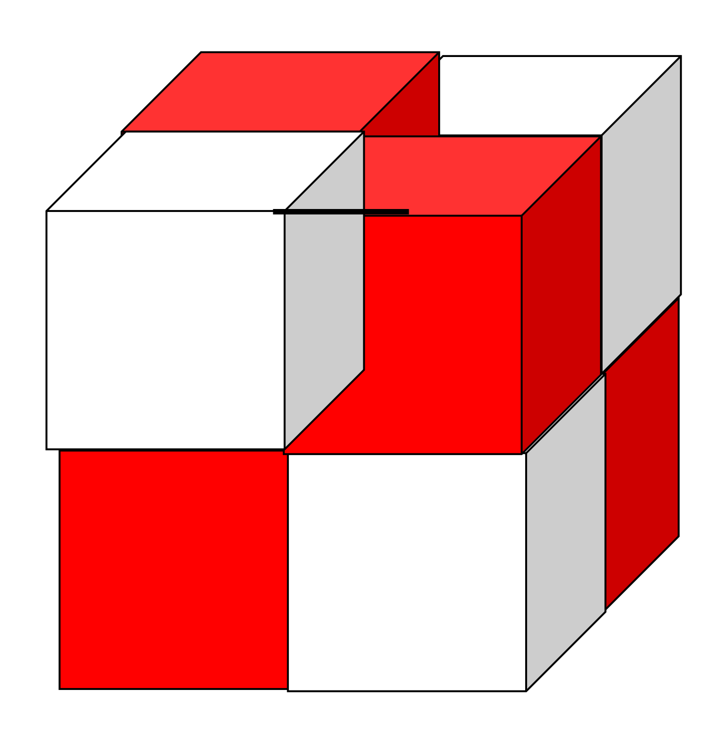
- $[M^{3+}]_{Tetra}[A^{2+}M^{3+})]_{Octa}O_4$

- Spinelles mixtes de formule
- $A_{1-x}B_x[B_{1-x}A_xB]O_4$
- X: appelé taux d'inversion du spinelle
- si x= 0 spinelle direct $A[B_2]O_4$.
- Si x= 1 spinelle inverse $B[BA]O_4$

- paramètre $a_{spinelle} = 2.\ a_{c.f.c}$
- Elle contient 8 cubes élémentaire de

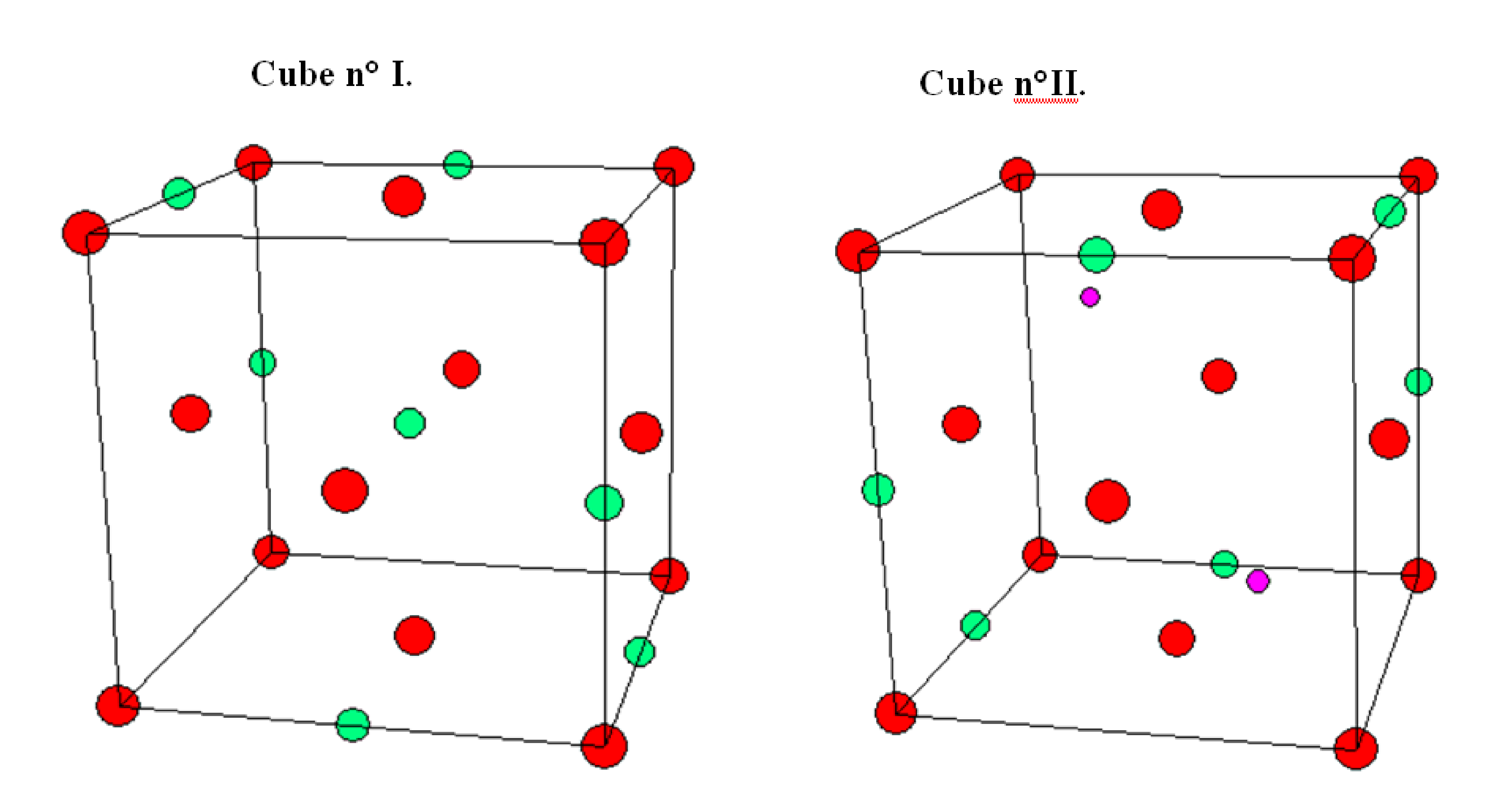
paramètre a = $a_{spinelle}/2$.

- **Cubes rouges n° I.**
  Cubes blancs n° II.



- Au total on a : 4 cubes de type I et 4 cubes de type II ($V_{spinelle} = 8.\ V_{c.f.c}$).
- Ces deux types de cube seront placés dans la maille en alternance.

- **O : forment un c.f.c.**
- **B : en sites octaédriques.**
- **A : en sites tétraédriques.**

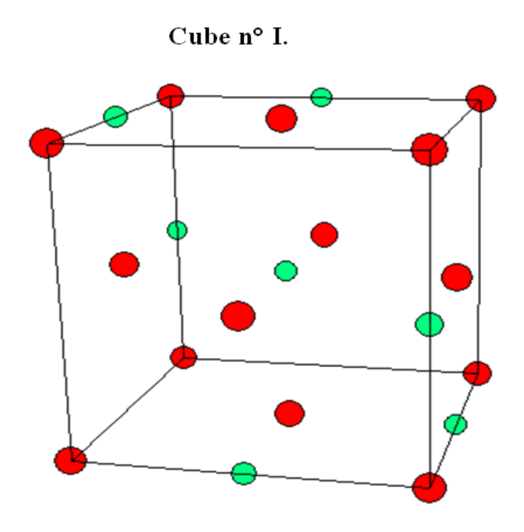


Les sites octas qui était vide en I sont pleins en II.

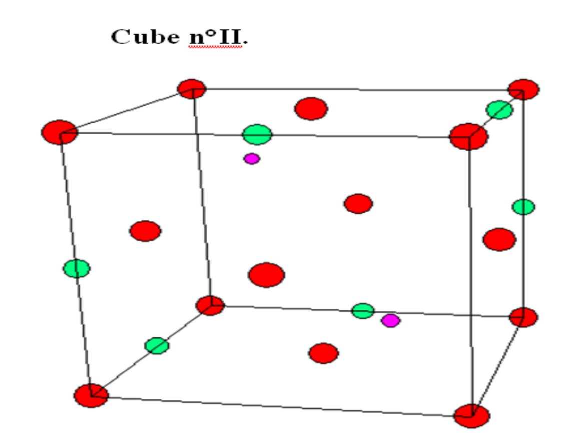
- Dans le cube I, on n’a pas d'ions A,
- nous avons que les ions B en site

octaédriques.

- Formule dans un seul cube I
- $B_{(6/4\ +1)}O_4$.



- Dans le cube II, les ions A sont sur la diagonale du cube en sites tétras.
- Les sites octas qui était vide en I sont pleins en II.
- Formule dans un seul cube II :
- $A_2B_{6/4}O_4$.



- **Dans la maille totale du spinelle, on a:**
- **$4(I+II) = 4(A_2B_4O_8) = A_8B_{16}O_{32}$**

  $= 8\ AB_2O_4$ par maille.
- **Le nombre de motifs par maille est donc égal à 8.**

Une autre façon de voir la structure spinelle est la suivante :

on construit un réseau CFC d'atomes **A**. Cela définit 8 octants contenant chacun un cube.

Il y a deux types de cubes : les cubes A qui contiennent un cation **A** en position tétraédrique et dont un sommet sur deux est un atome d'oxygène ; les cubes B sont vides et leurs sommets sont constitués d'atome d'oxygène qui alternent avec des cations B.

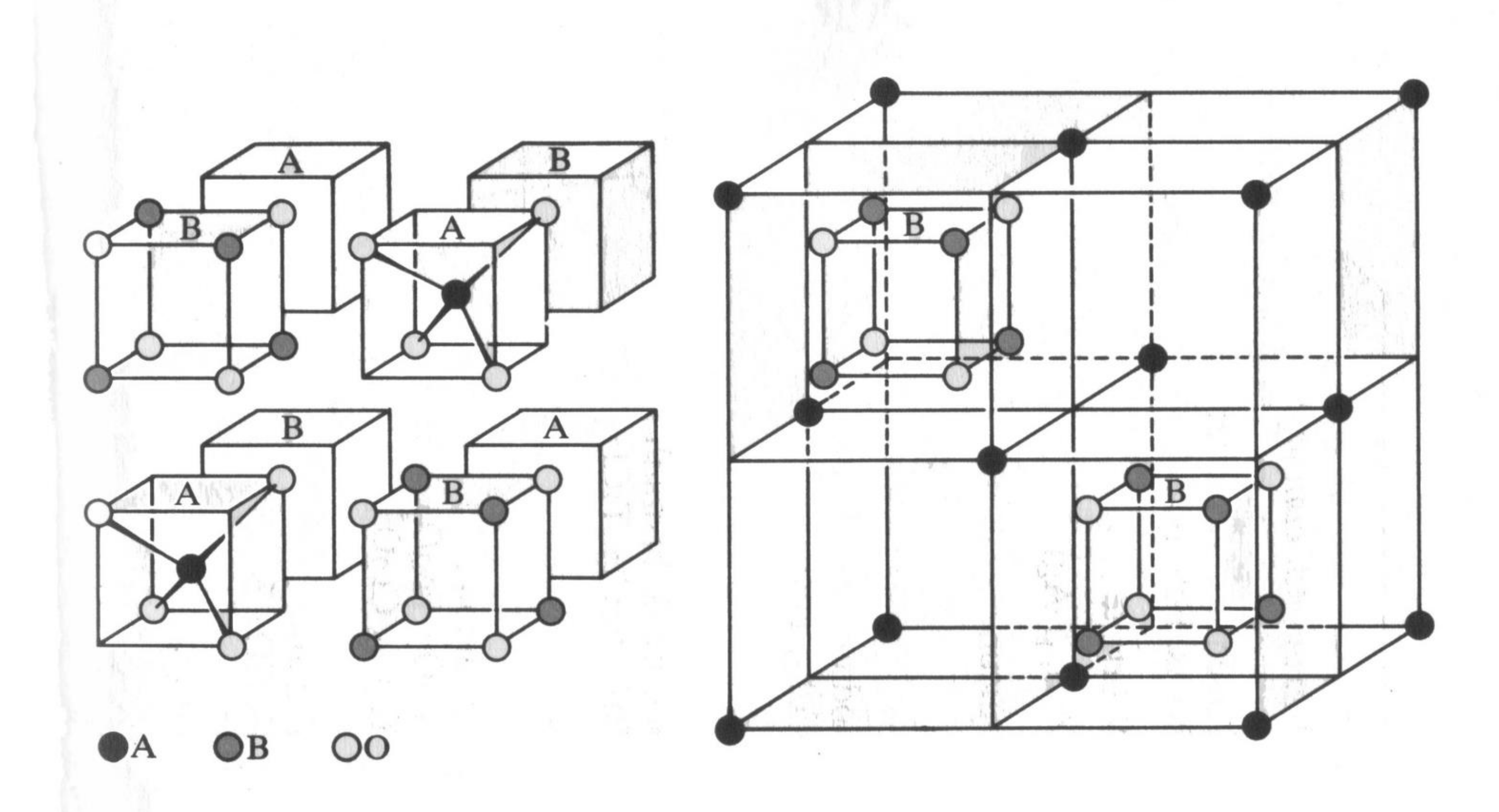
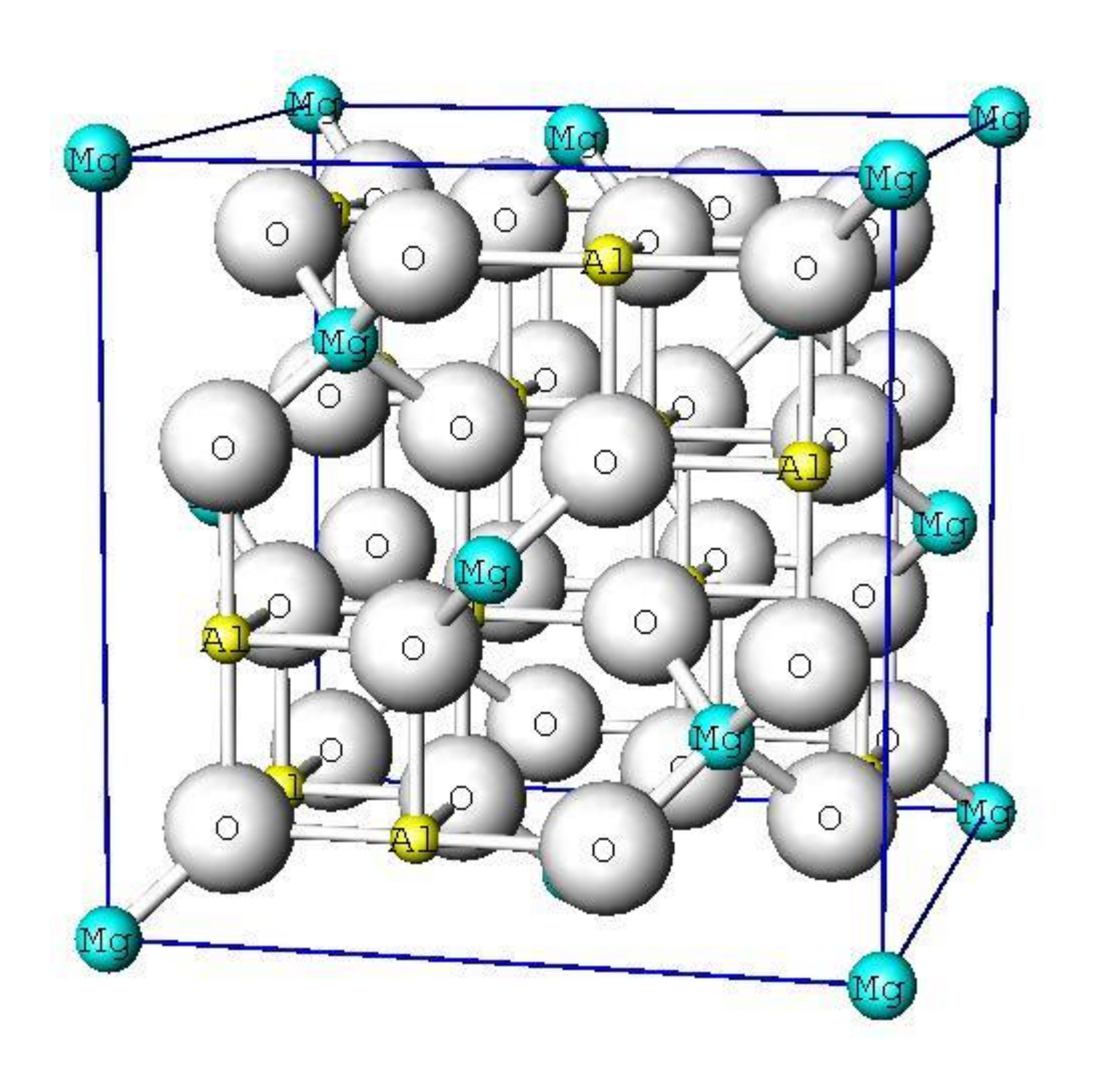
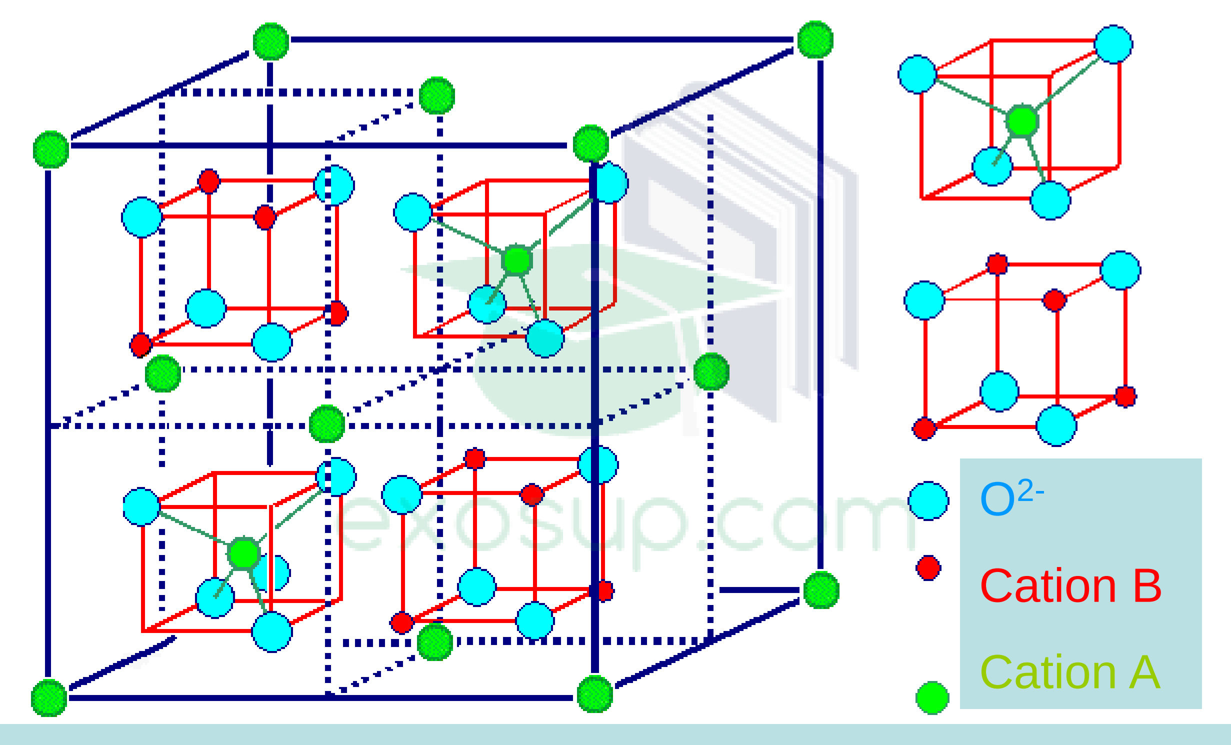


Figure 1.44 La structure spinelle AB_2O_4.


Mg
Al
O



structure spinelle origine sur un cation A

LES SOLUTIONS SOLIDES

- **On parle généralement des solutions dans le cas des liquides qui sont miscibles :**

(Exemple : eau + alcool).

Dans le cas des solides

- **Dans la structure d'un métal A on peut ajouter des atomes d'un autre métal B sans la modifier.**



Ils forment donc tout les deux une solution solide

Si les deux métaux sont miscibles en toutes proportions.

A et B forment alors une solution solide continue.

(Exemple: Cu-Ni ou Au-Ag)

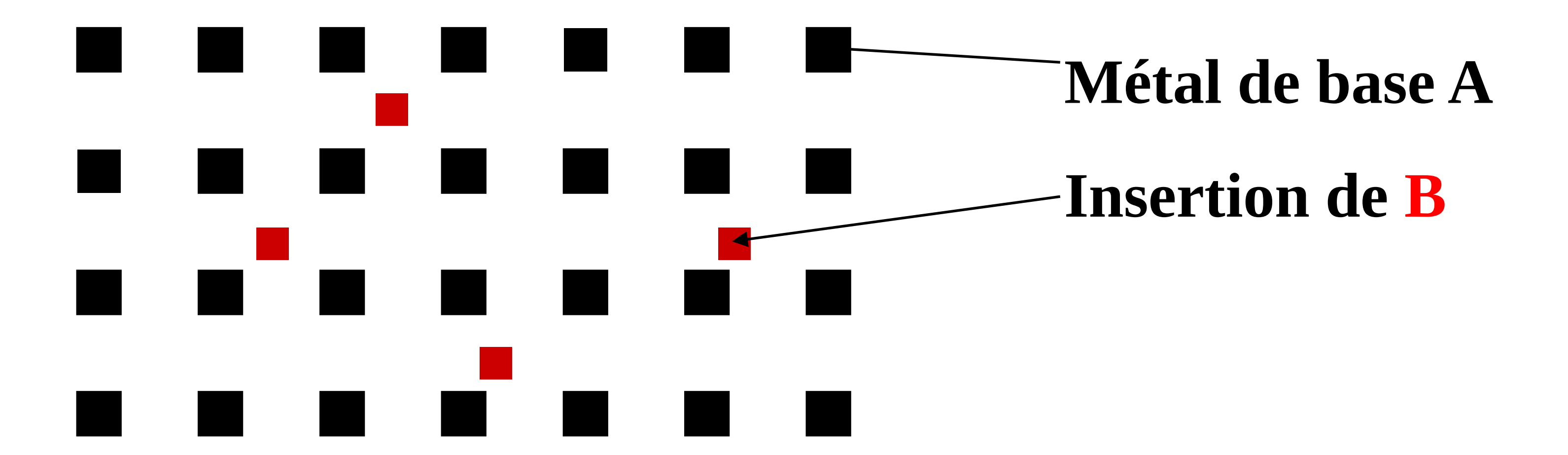
- **Cependant dans la plupart des cas il existe une concentration en B limite C_B au delà de laquelle la structure est modifiée.**
- **La miscibilité n'est donc ici que partielle**
- **La solution solide est dite limitée.**

Deux types de solutions solides

Les atomes de B peuvent entrer en solution dans A,

- ❖ **soient en se plaçant dans les interstices du réseau de A,**
- ❖ **soient en se substituant aux atomes A dans le réseau**

1- Solution Solide d'insertion



L'atome B est dissous dans le solvant A. la formule du solide est AB_x, x le pourcentage des atomes de B dissous dans le réseau de A. x est appelé taux d'insertion.

Cette solution solide d'insertion ne peut exister que si les atomes de B sont très petits devant ceux de A.

$\phi(B) < 0,59.\ \phi(A).$

les atomes qui se placent en sites d'insertion sont à titre d'exemple :

H, C, N.

la valeur de x dépend :

- de la structure de A
- du rapport r_B/R_A
- des liaisons chimiques entre A et B.

2- Solution Solide de Substitution :

a) Solution solide de type atomique

Métal de base A

Substitution de A par B

La formule serait alors $A_{1-x}B_x$.

Premier cas :

Si A et B sont isostructuraux.

Si r(A) ~ r(B) et

Si les électronégativités de A et de B sont très proches (E(A) ≅ E(B)).

On a toutes les conditions remplies pour avoir une solution solide continue.

Exemple : Cu-Au

C'est un cas assez rare.

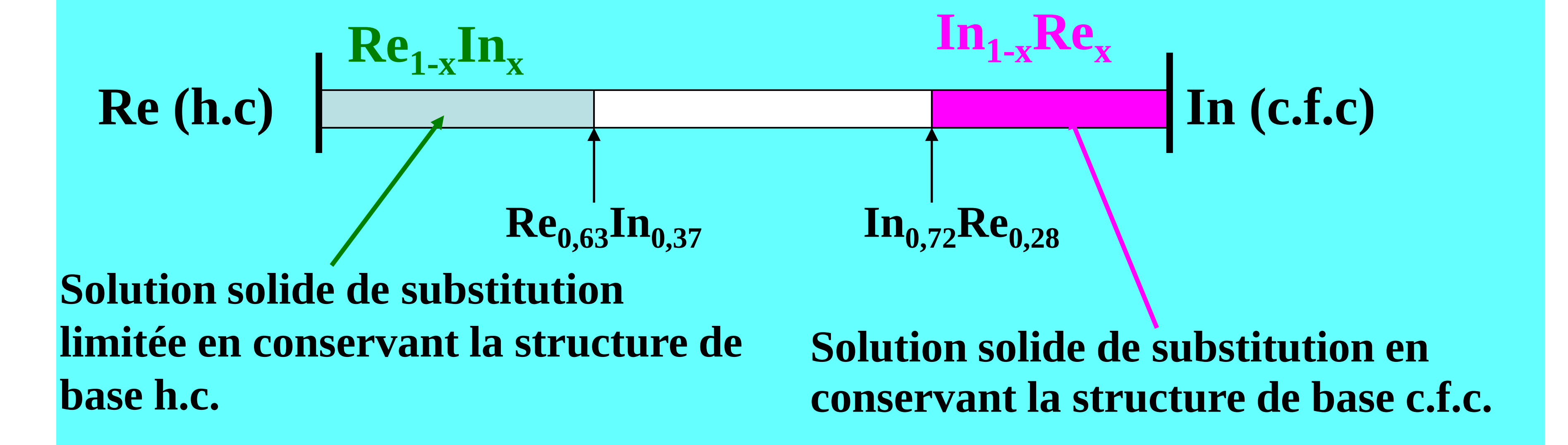
Deuxième cas : Solution solide limitée ou partielle.

A et B n'ont pas la même structure

Ou si r(A) ≠ r(B) (écart de taille > 15%) solubilité faible.

Ou si E(A) ≠ E(B).

Exemple : Rénium: Re (h.c) et Indium: In (c.f.c)



b- Solution solide du type ionique

Il existe de nombreux exemples :

1- Sulfures: US - ThS type structural NaCl.

On a une solution solide absolument continue: $U_{1-x}Th_xS$ avec $0 \leq x \leq 1$.

On peut suivre l'évolution de la solution solide en suivant la variation du paramètre de la maille.

Pour préparer ces S.S il suffit de partir de :

$$x\,ThS + (1-x)\,US \rightarrow U_{1-x}Th_xS$$

2- Oxydes :

Al_2O_3 - Cr_2O_3 type structural Corindon.

La S.S est la suivante $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Préparation :

$$x\ Cr_2O_3 + (1-x)\ Al_2O_3 \rightarrow (Al_{1-x}Cr_x)_2O_3.$$

3- Spinelle :

Exemple de deux spinelles directs $ZnAl_2O_4$ et $CoAl_2O_4$.

On obtient une S.S continue $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$.

c- Substitution couplée :

Exemple 1: Ca_2MnO_4 - $CaLnMnO_4$

$xCa^{2+} + x\ Mn^{4+} \rightarrow x\ Ln^{3+} + x\ Mn^{3+}$ **substitution couplée**

On remplace une partie de Ca^{2+} par du Ln^{3+} ce qui entraîne la diminution du degré d'oxydation de Mn^{4+} pour respecter la neutralité électrique.

La solution solide est la suivante :

$$Ca_{2-x}Ln_xMn_xMn_{1-x}O_4.$$

Exemple 2 :

$Ca_2Al_2SiO_7$ - $CaLnAl_3O_7$

La substitution couplée est la suivante :

$x\ Ca^{2+} + x\ Si^{4+} \rightarrow x\ Ln^{3+} + x\ Al^{3+}$

La solution solide est donc: $Ca_{2-x}Ln_xAl_{2+x}Si_{1-x}O_7$

Vérification: Si x= 0 on a $Ca_2Al_2SiO_7$

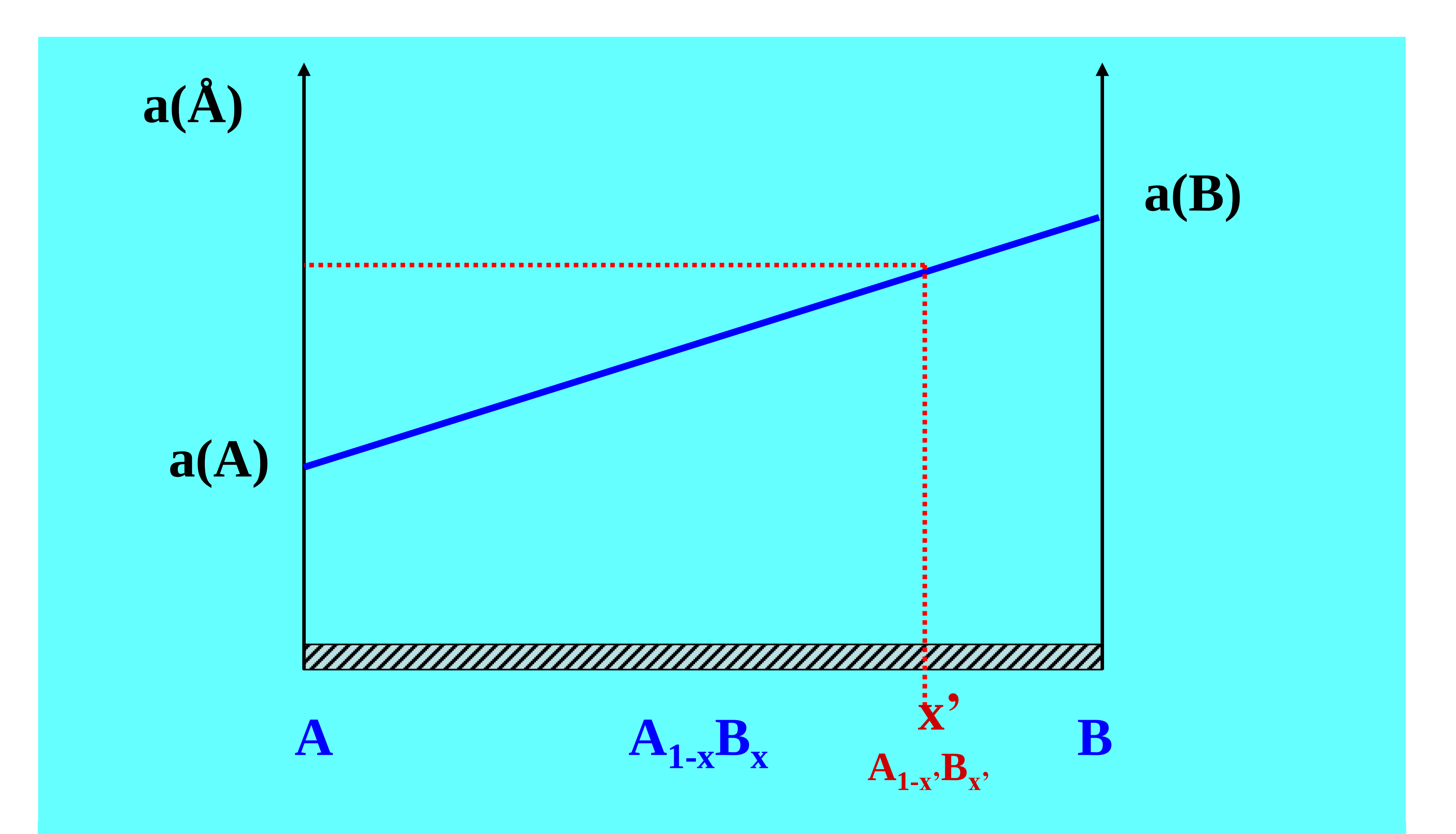
Si x= 1 on a $CaLnAl_3O_7$

LOI DE VEGARD

Soit deux métaux A et B constituant une solution solide continue et cristallisent dans des mailles de symétrie cubique.

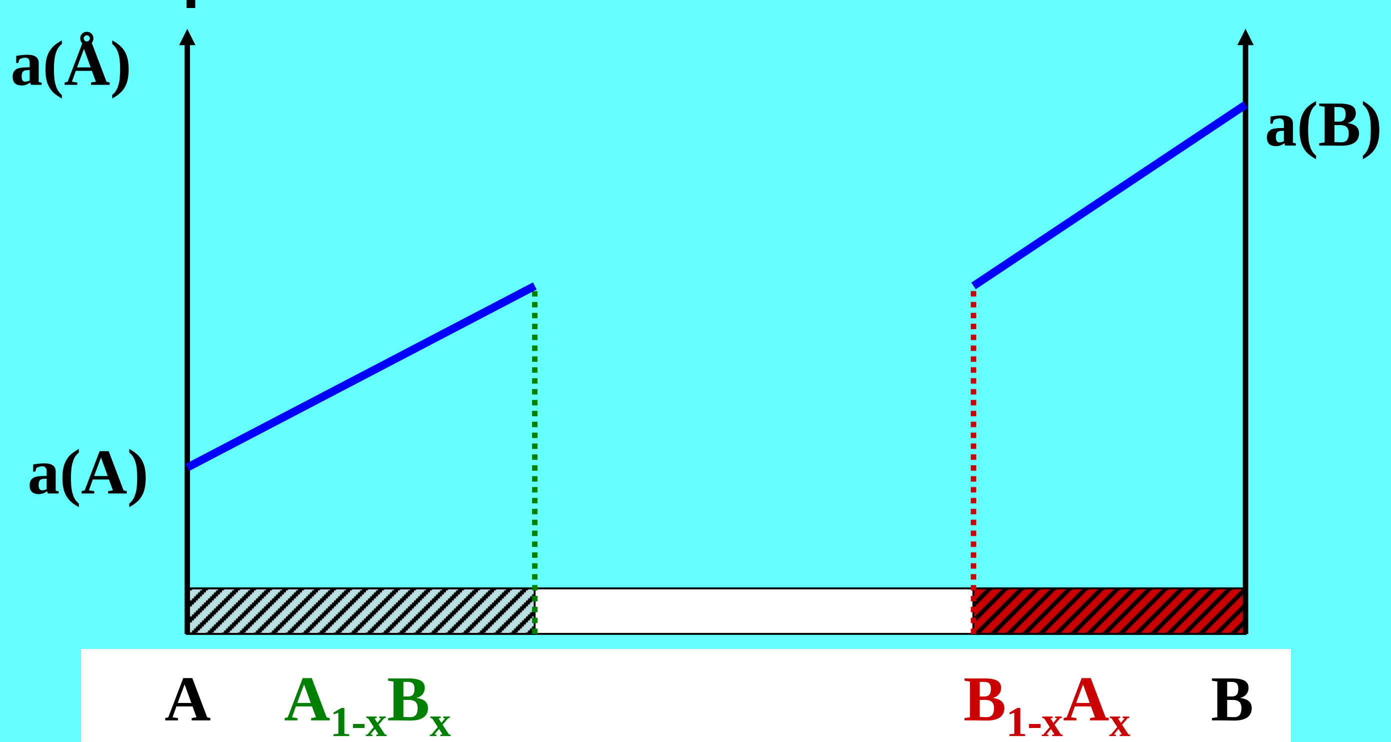
On suppose que r(B)> r(A).

- **Conservation du même type de structure,**
- **Observation des variations des paramètres de la maille**
- **Proportionnalité des paramètres au taux de substitution x.**



Si on connaît le paramètre a d'une composition x' de la solution solide, on peut en déduire la composition x' par simple lecture sur la courbe de la variation de a en fonction de la composition x.

Autres exemples :



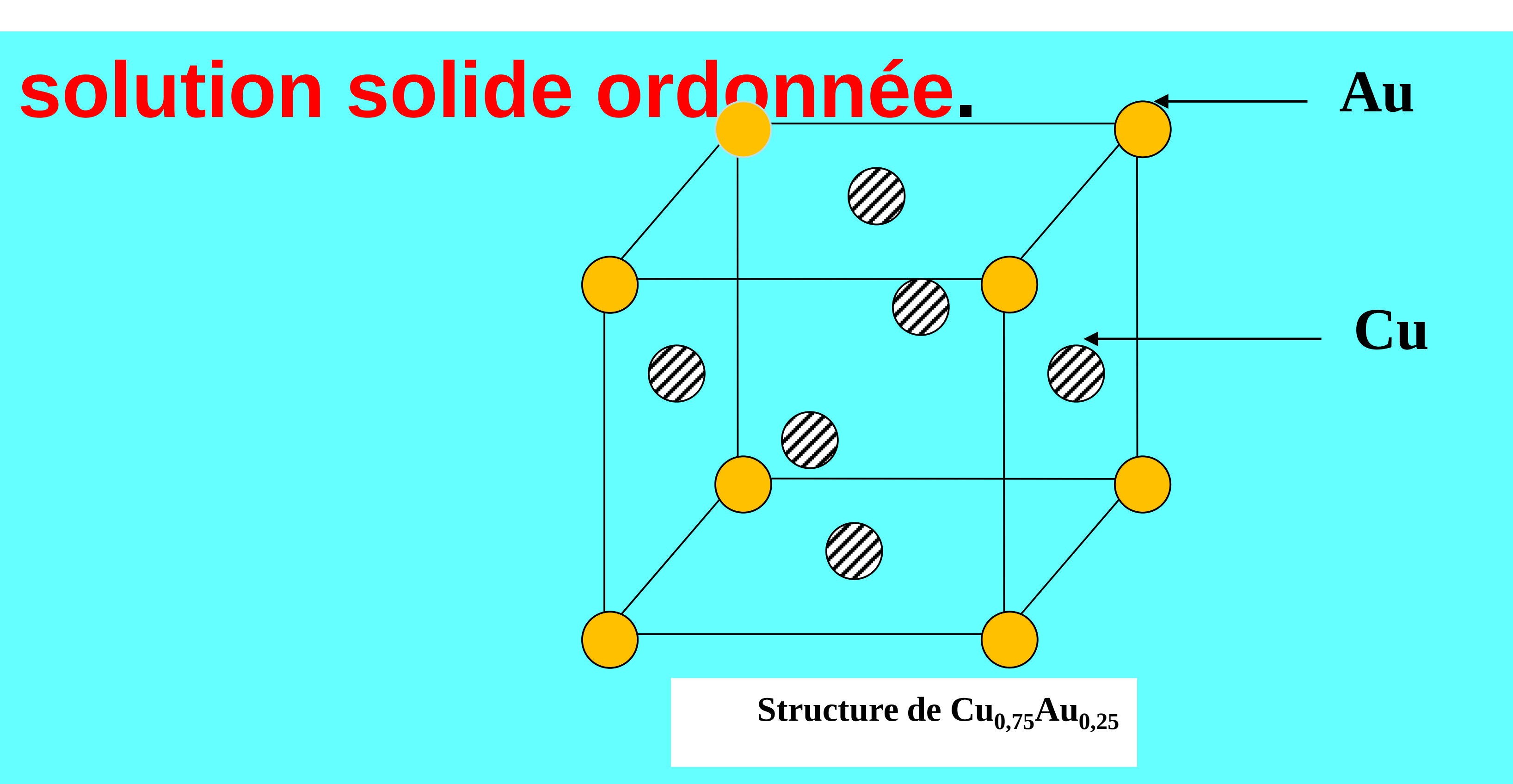
d- Solutions solides ordonnées et désordonnées

Exemple :

Cu – Au (Cu et Au ont même structure c.f.c).

on a $Cu_{1-x}Au_x$ c'est une S.S continue. On remarque pour x= 0,25 l'existence d'un ordre entre les atomes de A et B.

solution solide ordonnée.



Structure de $Cu_{0,75}Au_{0,25}$

pour une température t < 390°C

75% de Cu aux centres des faces

25% de Au aux sommets

e- Solutions solides lacunaires

L'exemple le plus connu est celui de la wüstite, oxyde de fer (II) de type NaCl.

La formule théorique est FeO,

mais en réalité il existe sous deux compositions

$Fe_{0,84}O$ et $Fe_{0,95}O$.

La formulation de la solution solide s'écrit

$(Fe_{1-y}\square_{y})O$.

3- IDENTIFICATION DES SOLUTIONS SOLIDES

a- Méthodologie

- Mesurer la masse volumique ρ_{exp}, pour diverses compositions x de la S.S.
- Faire les calculs théoriques des ρ_{the} en fonction de x pour les différents types de S.S (SSS; SSI et SSL)
- Représenter sur la même figure, les trois courbes théoriques $\rho_i=f(x)$ et celle expérimentale ρ_{exp}
- comparer les résultats pour déterminer le type de la solution solide.

$$\rho = \frac{zM}{NV}$$

b- Principe

- **Cas d'une S.S.S**

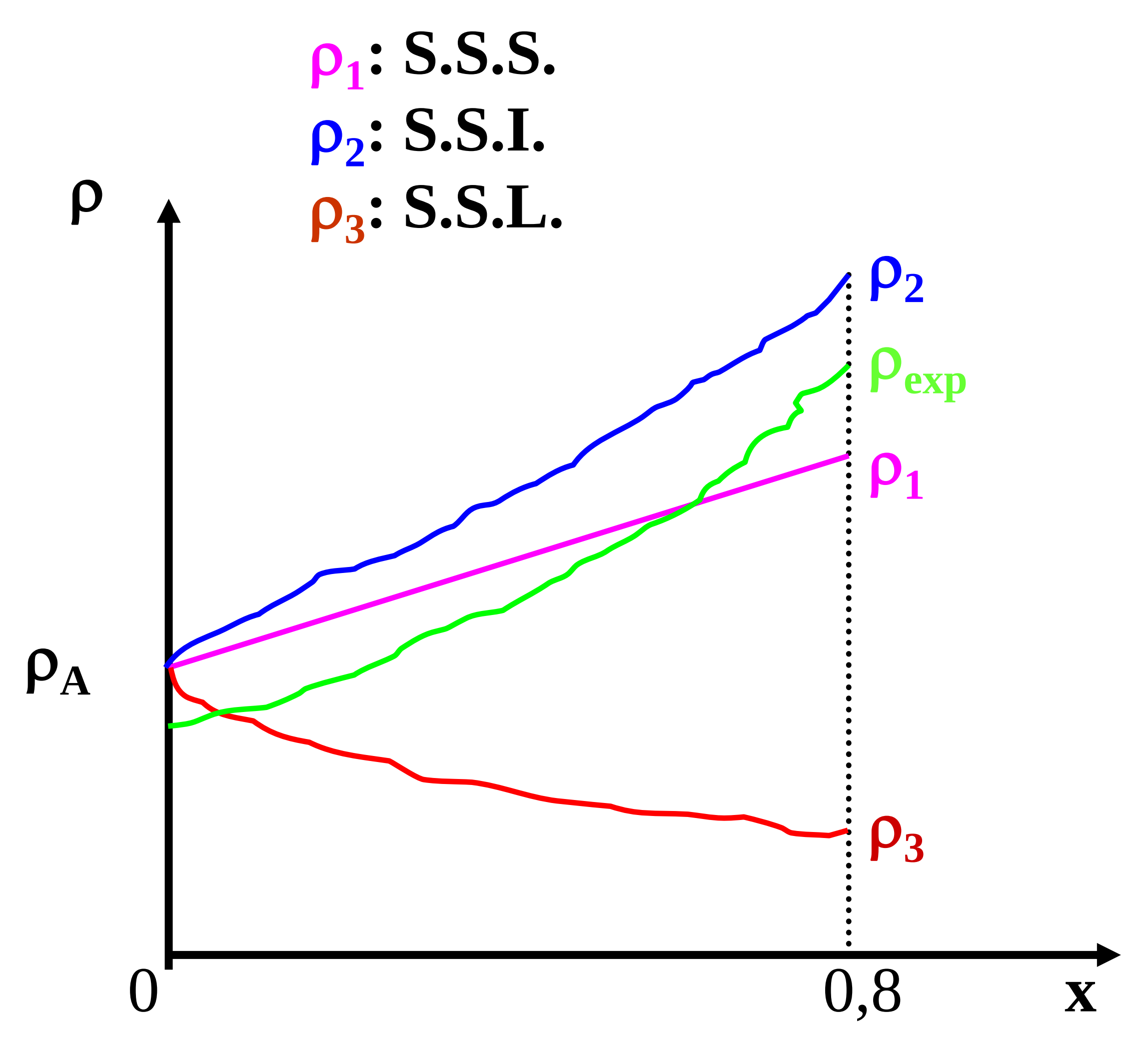
La substitution d'un atome de A par un atome de B se formalise par $A_{1-x}B_x$

- **Cas d'une S.S.I**

L'insertion de B peut être écrite comme suit: AB_x

- **Cas d'une S.S.L**

Les lacunes en A peuvent être écrites sous la forme $A_{1-x}\square_{x}$



Variation des masses volumiques des solutions solides en fonction de la fraction molaire x.

Dans le cas de cet exemple on a une solution solide d'insertion

Remarque:

Le volume mesuré est souvent supérieur au volume réel lorsque la poudre est mal dégazée.

Les valeurs des densités mesurées sont donc inférieures aux valeurs théoriques.

EXERCICE

Les mailles des composés SrF_2 et CeF_3 sont cubiques. SrF_2 cristallise dans le type structural fluorine avec le paramètre a= 5,95 Å.

1- Donner les deux distributions possible, selon si vous avez une:

a- Solution solide lacunaire en cation

b- Solution solide d'insertion anionique

2- Calculer les densités théoriques en fonction de x dans les deux cas avec $0 \leq x \leq 0,6$ (x étant le taux de lacunes ou d'insertion)

3- Tracer les variations des densités théorique et expérimentale sur la même figure. En déduire le type de la solution solide réelle.

Données : M(Sr)= 87,62 ; M(Ce)= 140,12 ; M(F)= 19 $gmol^{-1}$

X	0	0,2	0,4	0,6
Dexp.	4,1	4,5	4,8	5,1

Corrigé

- SrF_2 cristallise dans le type structurale fluorine.
- Les ions Sr^{2+} forment un c.f.c ;
- Les ions F^- occupent tous les sites tétraédriques de c.f.c.

Corrigé

- CeF_3 a la même structure que SrF_2 :
- Les ions Ce^{3+} forment un c.f.c.
- Les ions F- occupent tous les sites octaédriques et tous les sites tétraédriques de c.f.c.

Corrigé

- Le rayon ionique de Sr^{2+} est presque égal à celui de Ce^{3+}.
- Il y a donc substitution de Sr^{2+} par Ce^{3+}
- et on aura aussi l'insertion du F^{-} de CeF_3 dans les sites inoccupés de SrF_2.

$$(1-x)\ SrF_2 + x\ CeF_3 \rightarrow Sr_{1-x}Ce_xF_{2+x}$$

1-a- S.S lacunaire en cation $A_{1-x}B$:

$Sr_{1-x}Ce_xF_{2+x}$ si on multiple par 2/(2+x) on trouve

Sr: $$\frac{1-x}{2+x}2$$

Ce: $$\frac{x}{2+x}2$$

F: 2

$$2\frac{1-x}{2+x} + 2\frac{x}{2+x} = \frac{2}{2+x}$$

$$\frac{2}{2+x} < 1$$

lacunes cationiques

b- Insertion anionique AB_{1+y}

$Sr_{1-x}Ce_xF_{2+x}$

On a pour les cations (1-x)+x= 1

Et pour les anions on a 2+x>2 ⇔

insertion anionique.

2- Calcul des densités théoriques :

$$d = \frac{nM}{NV}$$

- Cas d'insertion anionique :

  $M = (1-x)M_{Sr} + x\, M_{Ce} + (2+x)M_F.$

- Cas des lacunes cationiques:

  $M = 2(1-x)/(2+x)M_{Sr} + 2x/(2+x)\, M_{Ce} + 2M_F.$

- Structure fluorine cubique /

  $n = 4$ et $V = a^3$ et $N = 6{,}02.10^{23}$

X	0	0,2	0,4	0,6
$d_{insertion}$	4,28	4,73	5,15	5,58
d_{lacune}	4,28	4,29	4,29	4,29
$d_{expérimentale}$	4,1	4,5	4,8	5,1

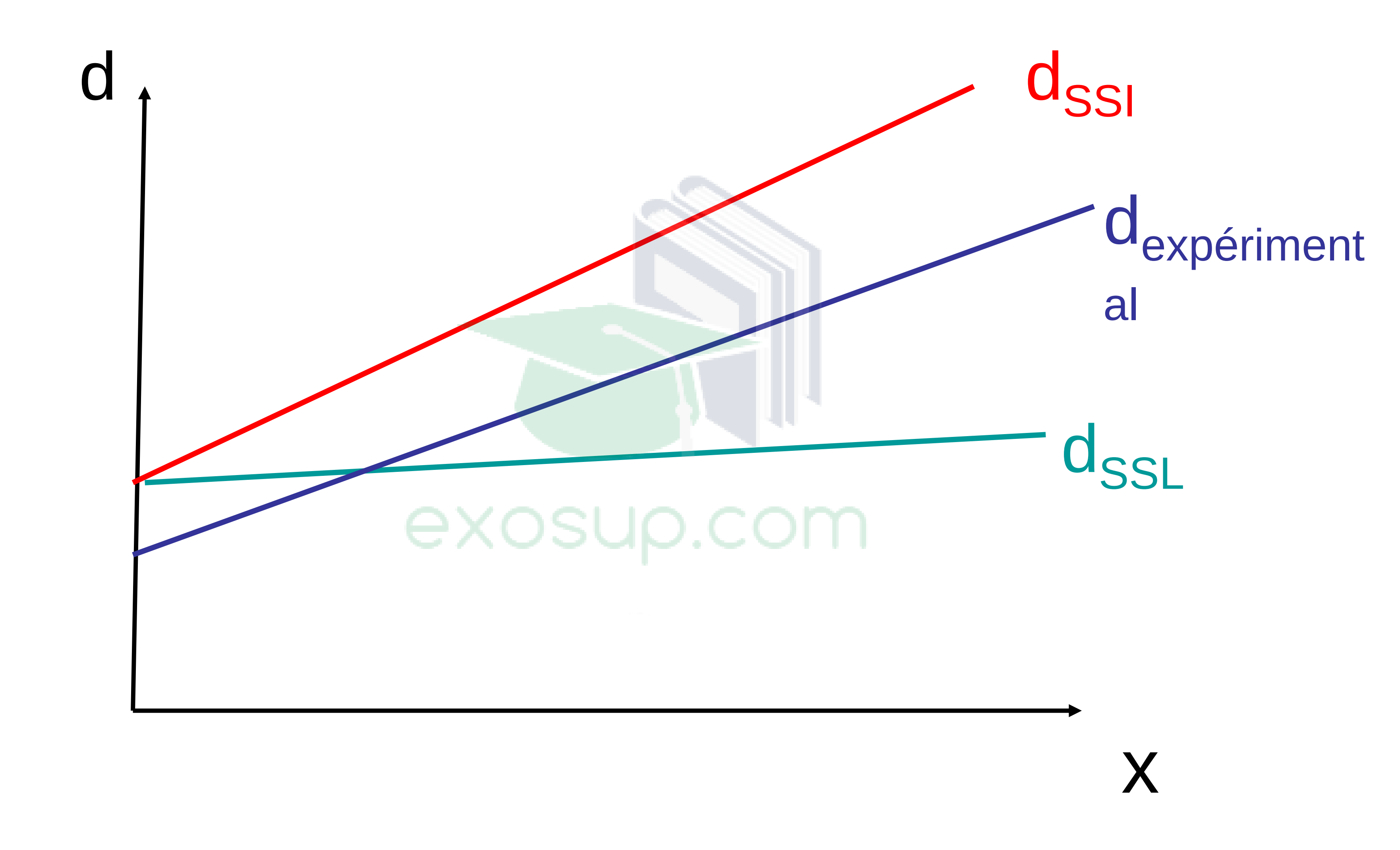
Or

$$d_{expérimentale} < d_{théorique}$$

Car

$$V_{expérimentale} > V_{théorique}$$

Tracer les courbes de variation des d=f(x).



$d_{insertion}$ // $D_{expérimentale}$ et les valeurs de $d_{expérimentale}$ < à ceux de $d_{insertion}$ théorique donc

La solution solide réelle est:

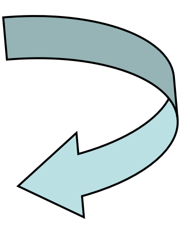
$Sr_{1-x}Ce_xF_{2+x}$.

Les défauts de la structure cristalline

Le cristal parfait

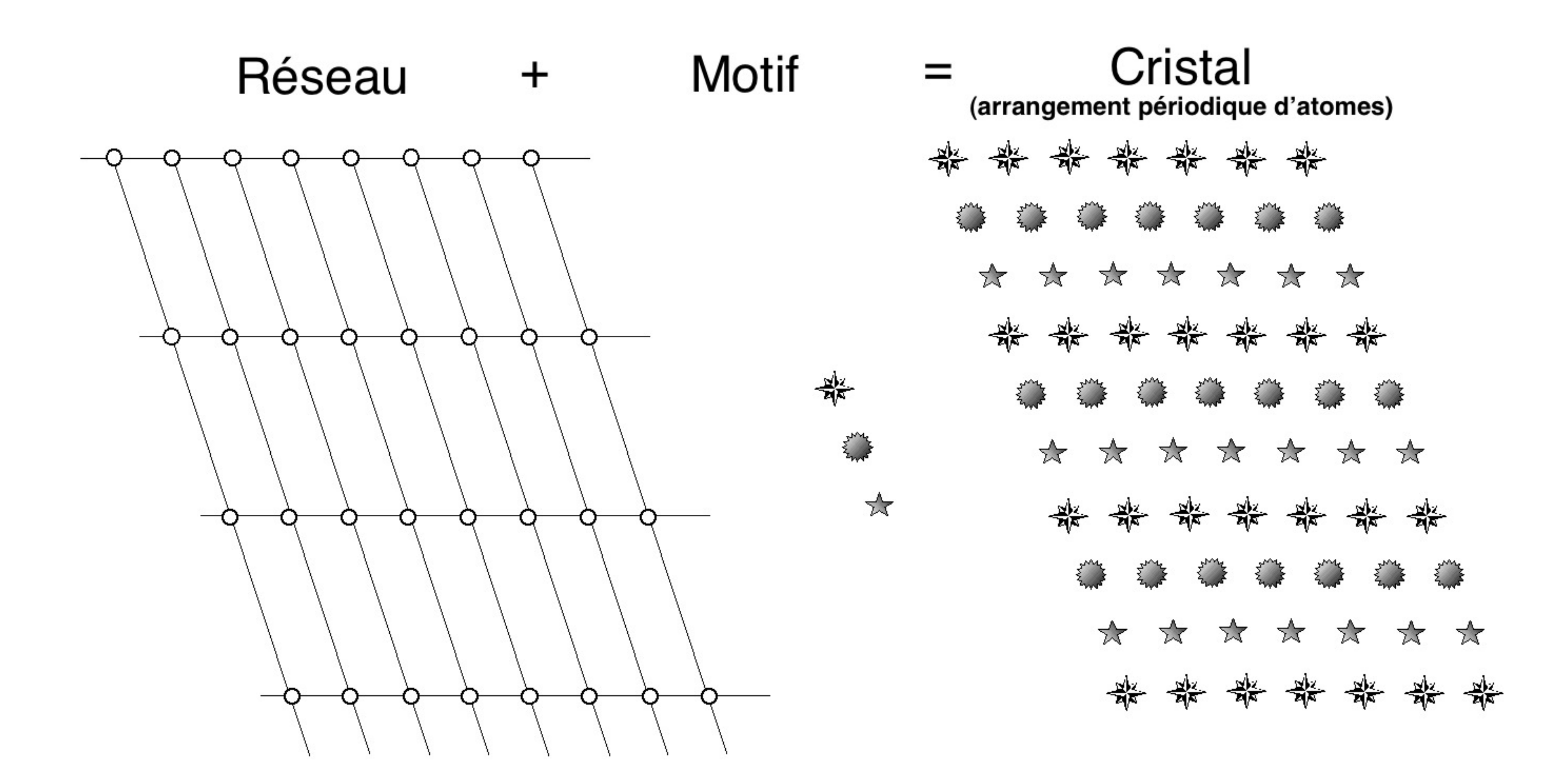
Un cristal idéal est formé par la répétition périodique et infinie dans l'espace d'éléments identiques.

(des atomes, des ions ou des molécules)



le cristal réel diffère mais peu

empilements, structures types, sites interstitiels …



Les cristaux parfaits n'existent qu'à 0 K …

au-delà les défauts apparaissent

Le cristal réel

Un cristal comporte des **défauts** (défauts de réseau) même s'ils sont peu nombreux. Ces défauts ont une importance considérable puisqu'ils déterminent un grand nombre de propriétés importantes des solides cristallins.

Les défauts sont **essentiels** dans les matériaux :

semi-conducteurs dopés, pierres précieuses ...

↓

il faut donc les connaître

et si possible maîtriser leur nombre

Le cristal réel

Il existe quatre sortes de défauts cristallins :

- défauts **ponctuels** (dimension 0)
- défauts **linéaires** ou *dislocations* (dimension 1)
- défauts **plans** (dimension 2)
- défauts **à trois dimensions** (dimension 3)

Différents types de défauts

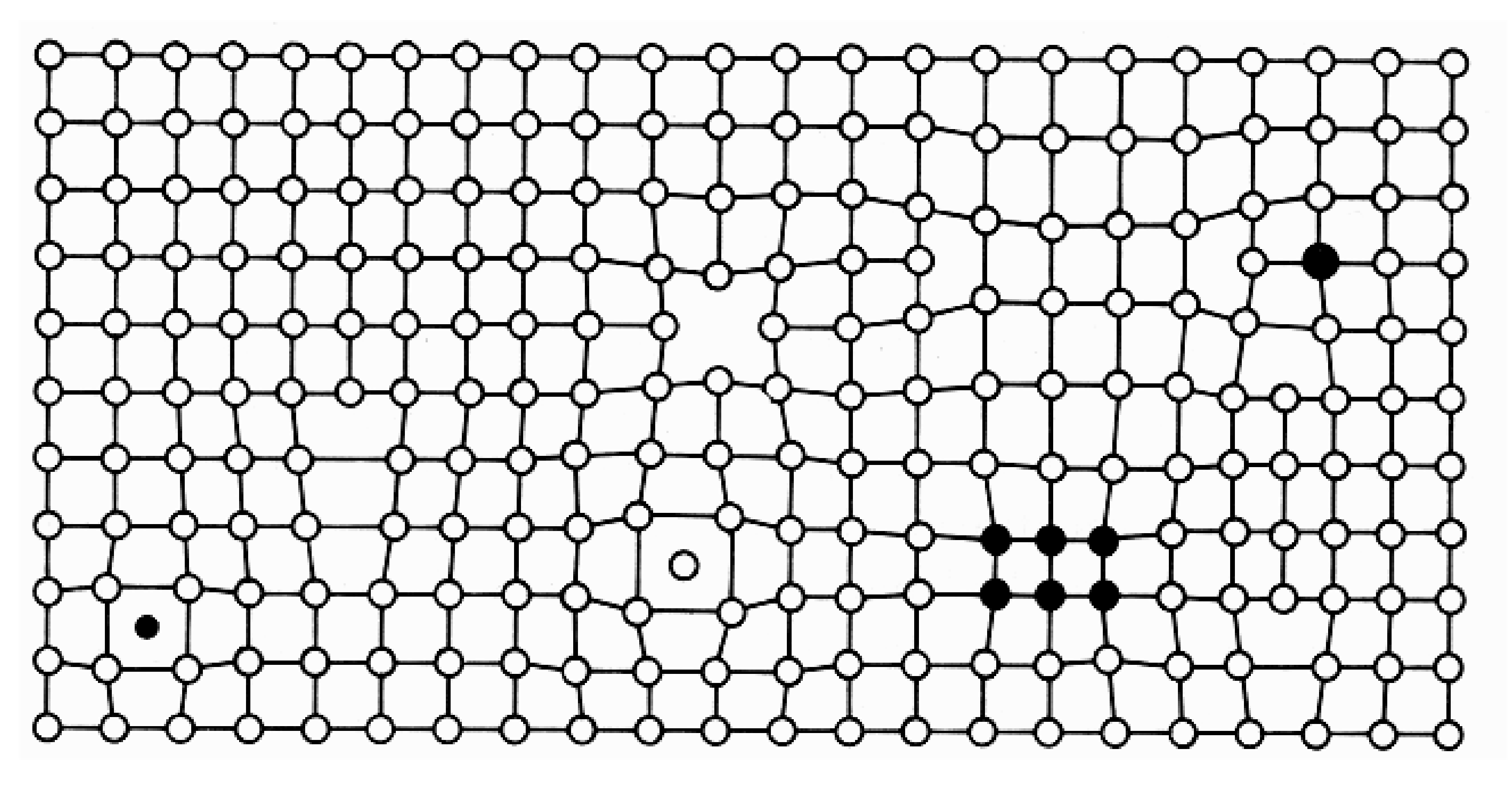
0 D : défauts ponctuels
intrinsèques
extrinsèques

1 D : dislocations

2 D : défauts d'empilement
joints de grain
plans de cisaillement

3 D : précipités d'impuretés
agglomérats de lacunes

Différents types de défauts



Impureté dislocation interstitiel précipité d'impuretés Impureté en substitution

Classification des défauts suivant leur **dimensionalité**

Défauts ponctuels

- Un **défaut ponctuel** entraîne un défaut autour d'un point, mais les voisins sont également perturbés.
- En cristallographie, les **défauts ponctuels** sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

Défauts ponctuels

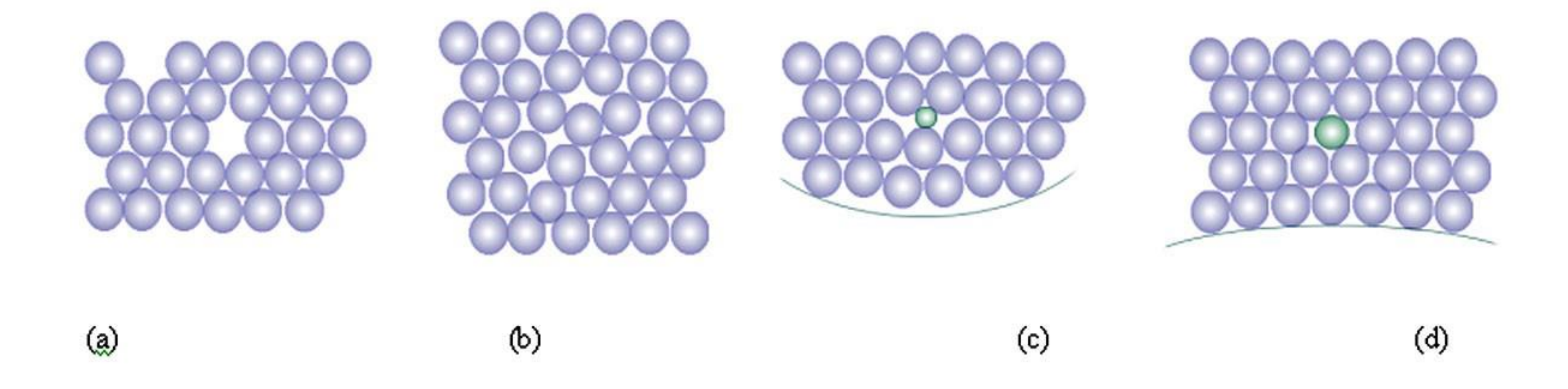
- Il existe trois types de défauts ponctuels :

- les lacunes

- les interstitiels

- les atomes en substitution

Exemples de défauts ponctuels dans les solides cristallins

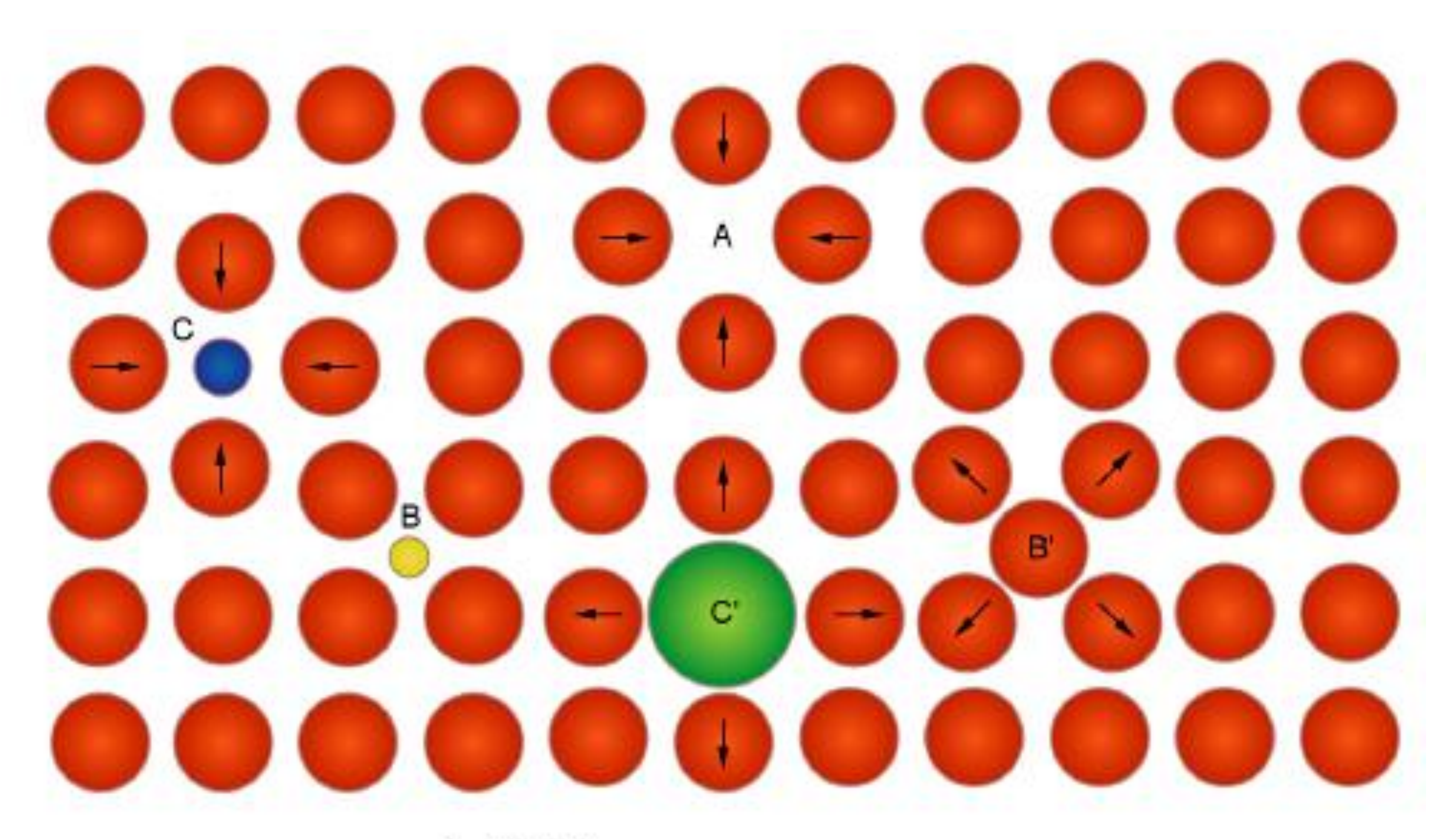


(a)lacune, (b) autointersticiel, (c) hétérointersticiel, (d) atome de remplacement (solution solide de substitution).

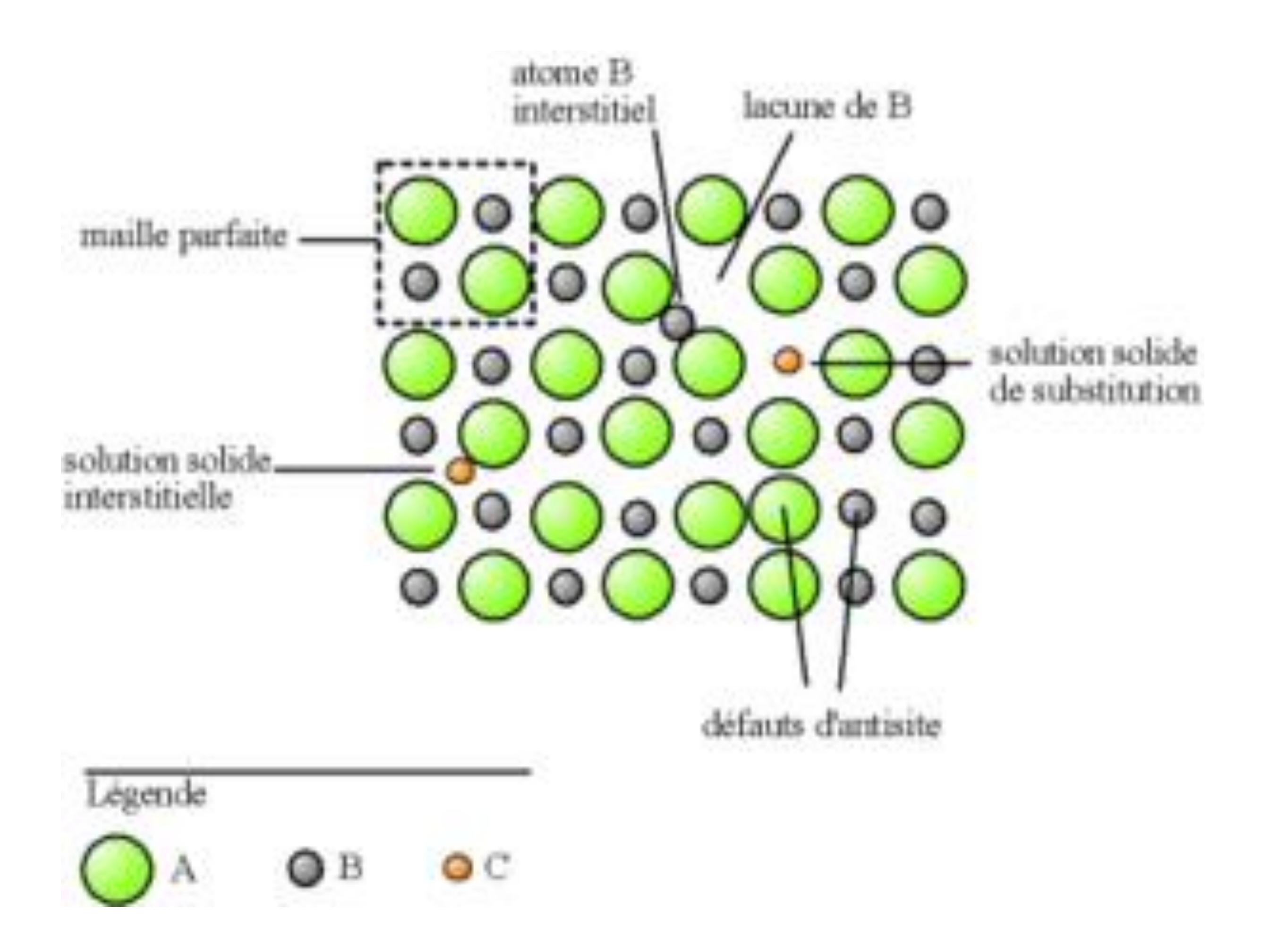
Défauts ponctuels

- Un défaut ponctuel typique est l'absence d'un atome $\Rightarrow$ (lacune),
- La présence d'un atome du réseau entre les atomes (défaut interstitiel),
- la présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau (solution solide interstitielle)
- la présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau (solution solide de substitution).

Types de défauts ponctuels dans les cristaux : (A) lacune, (B) atome étranger interstitiel, (B') auto-interstitiel et (C et C’) atomes étrangers en substitution



Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB



- Lorsque la concentration de défauts est faible, ils peuvent être considérés comme isolés
- Les défauts peuvent s'associer. Ces associations sont d'autant plus probables que la densité de défauts est importante.

Les lacunes

- Ce défaut correspond à un site atomique inoccupé dans la structure
- **Conséquence:**Permet la mobilité des atomes = diffusion des atomes a l'état solide.

Les interstitiels

- Atome en excès entre les sites cristallins du réseau

- **Solution solide d'insertion**

- Les défauts interstitiels jouent un grand rôle dans la constitution des alliages

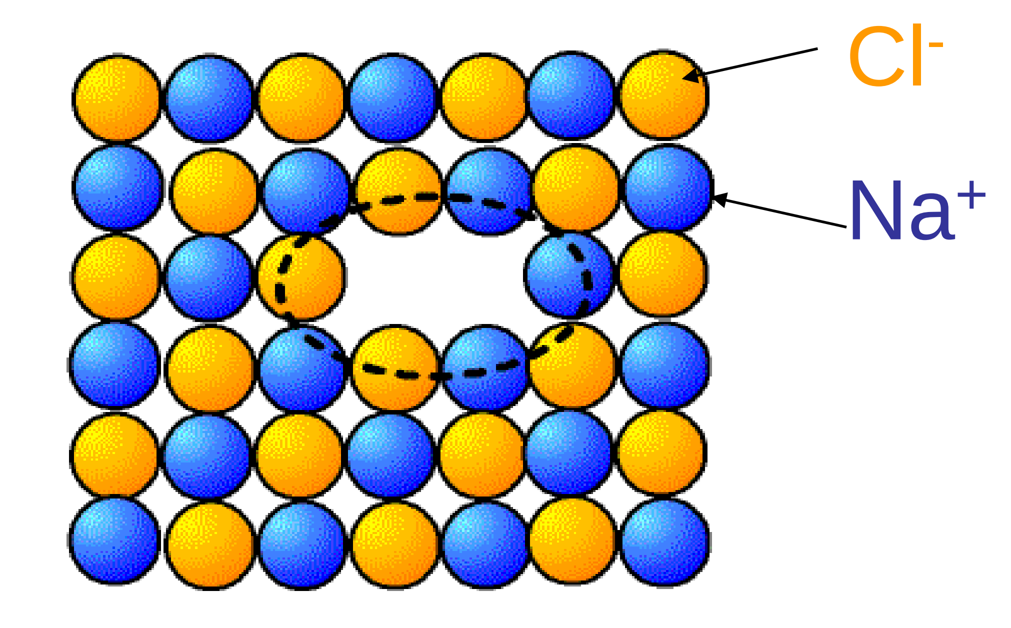
Défauts de Frenkel et de Shottky

- Dans les cristaux ioniques, la création de défauts doit préserver la neutralité électrique du matériau.

- En conséquence, les défauts sont créés par paire de signes opposés.

Défaut de Shottky

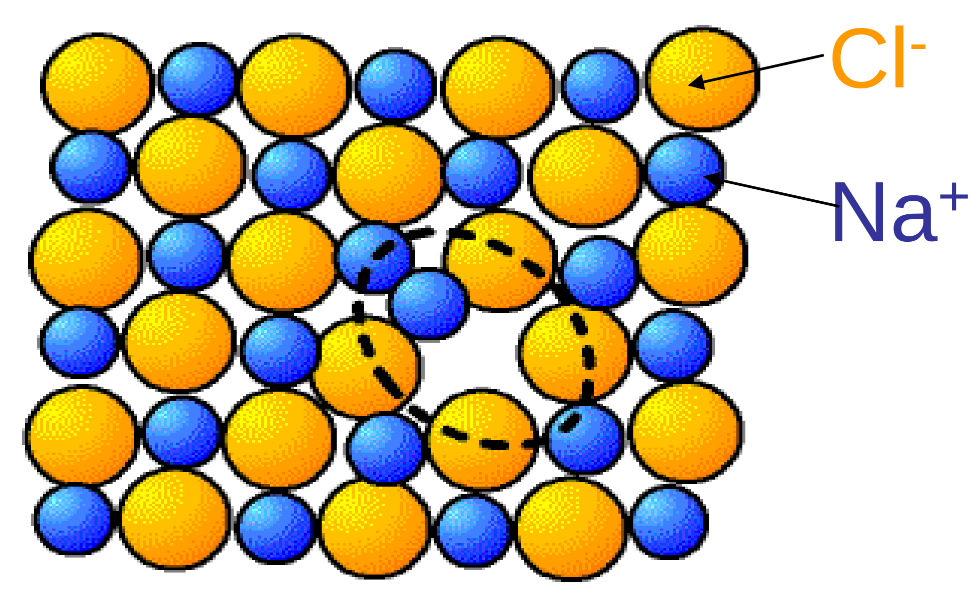
les défauts de Shottky constitués d'une lacune anionique et d'une lacune cationique.



Défaut de Schottky dans un cristal ionique

Défaut de Frenkel

- Un **défaut de Frenkel**, c'est lorsqu'un atome ou un ion quitte sa position normale pour venir en position interstitielle.
  - Un défaut de Frenkel est l'association d'une espèce cristalline interstitielle et de la lacune associée.
- Dans le cas d'un cristal ionique, les cations sont plus petits que les anions, on ne rencontre donc des défauts de Frenkel que pour les cations.



défaut de Frenkel dans un cristal ionique

Résumé défauts ponctuels

On distingue 3 types de défauts ponctuels:

Schottky, anti-Schottky et Frenkel.

- **Les lacunes, appelées défauts de Schottky (DS), correspondent à l’absence d’un atome ou d’un ion dans un noeud du réseau.**
- **Les défauts de type anti-Schottky (DAS) sont liés à la présence d’un atome ou un ion excédentaire qui vient occuper une position interstitielle.**
- **Les défauts de Frenkel (DF) dans lesquels un atome passe d’un site du réseau à une position d’insertion.**

Défauts linéaires

- Les défauts linéaires concernés ici sont appelés **DISLOCATIONS**. Il en existe de deux types :
- **dislocation coin**
- **dislocation vis.**

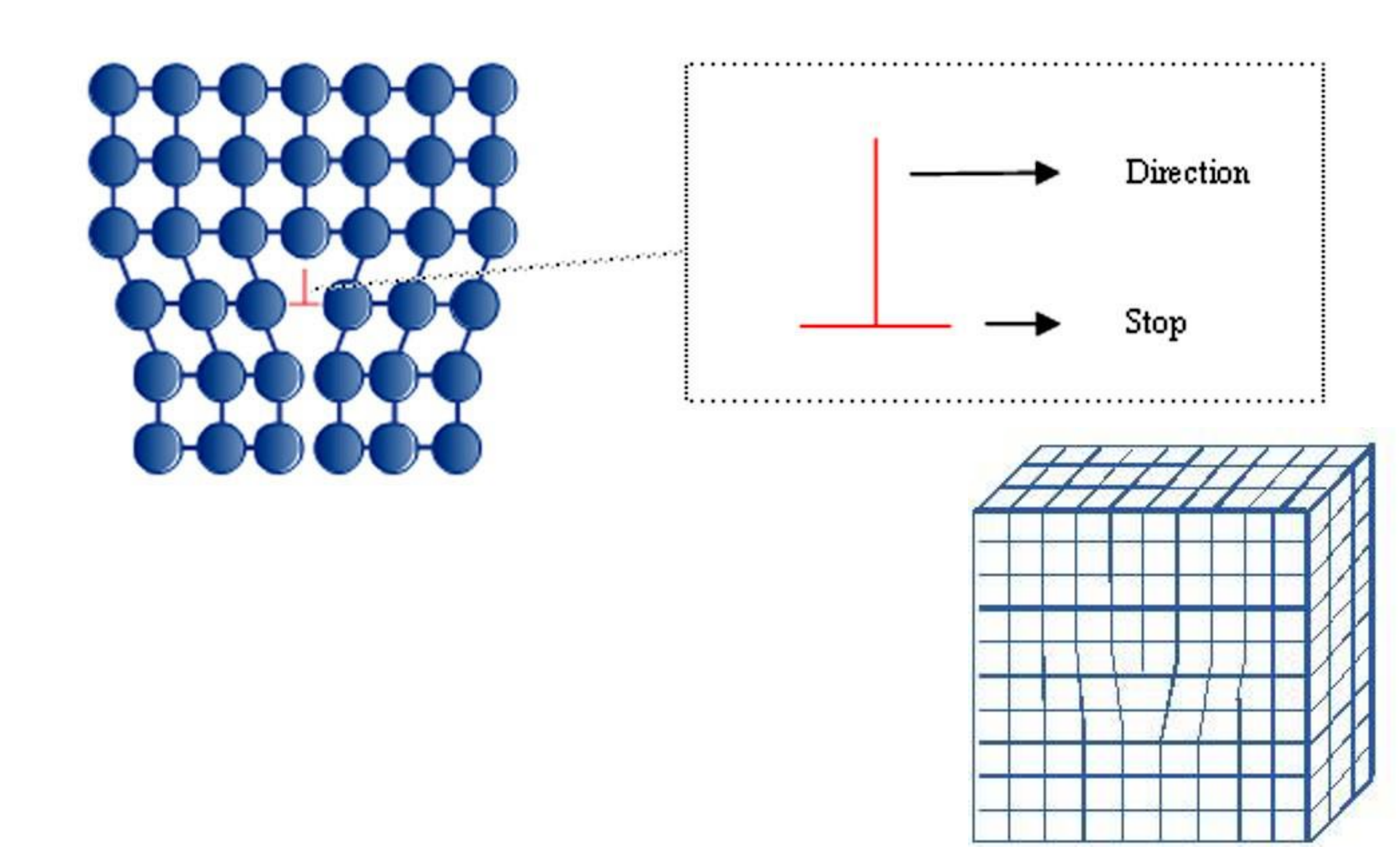
Elles mettent en jeu des glissements,

le long de plans, à la manière des feuilles d'une rame de papier glissant les unes sur les autres.

Dislocation coin

- Une **dislocation coin** correspond a la présence d'un demi-plan atomique inséré dans le réseau cristallin qui se termine par une ligne de dislocation signalée par un T

Représentation schématique d'une dislocation coin



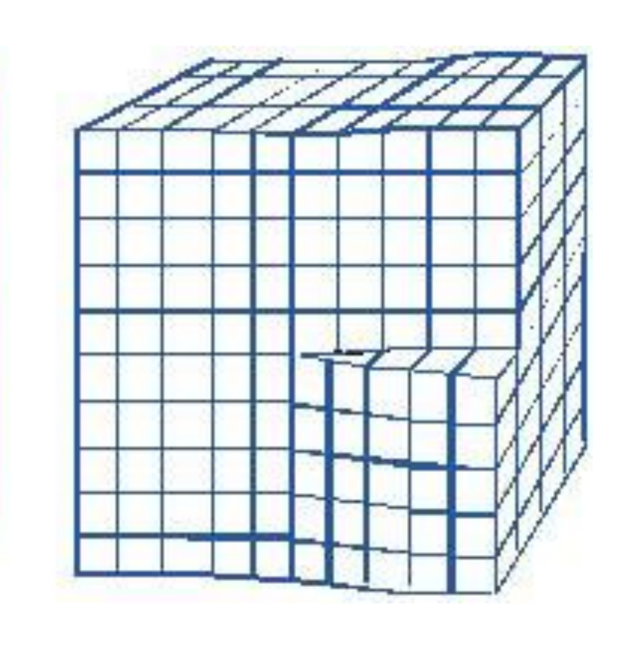
Dislocation vis

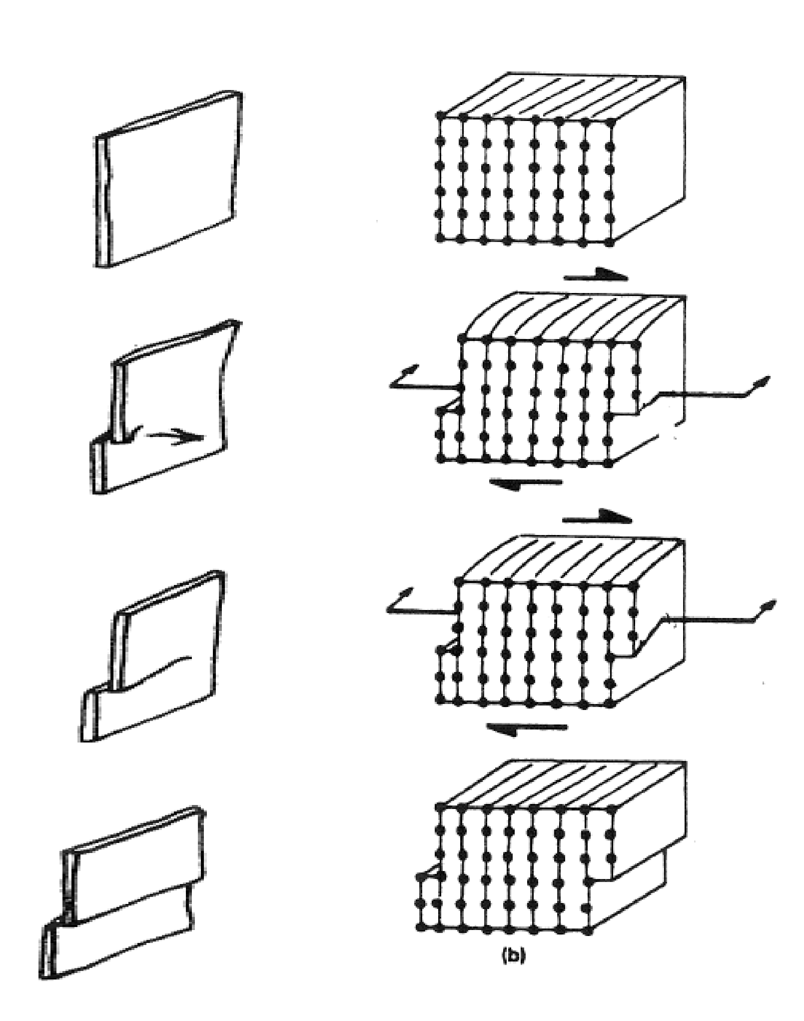
- Une dislocation vis transforme l'ensemble des plans atomiques qui lui sont perpendiculaires en une rampe hélicoïdale (lorsqu'on parcourt le circuit autour d'une dislocation, on se retrouve une marche

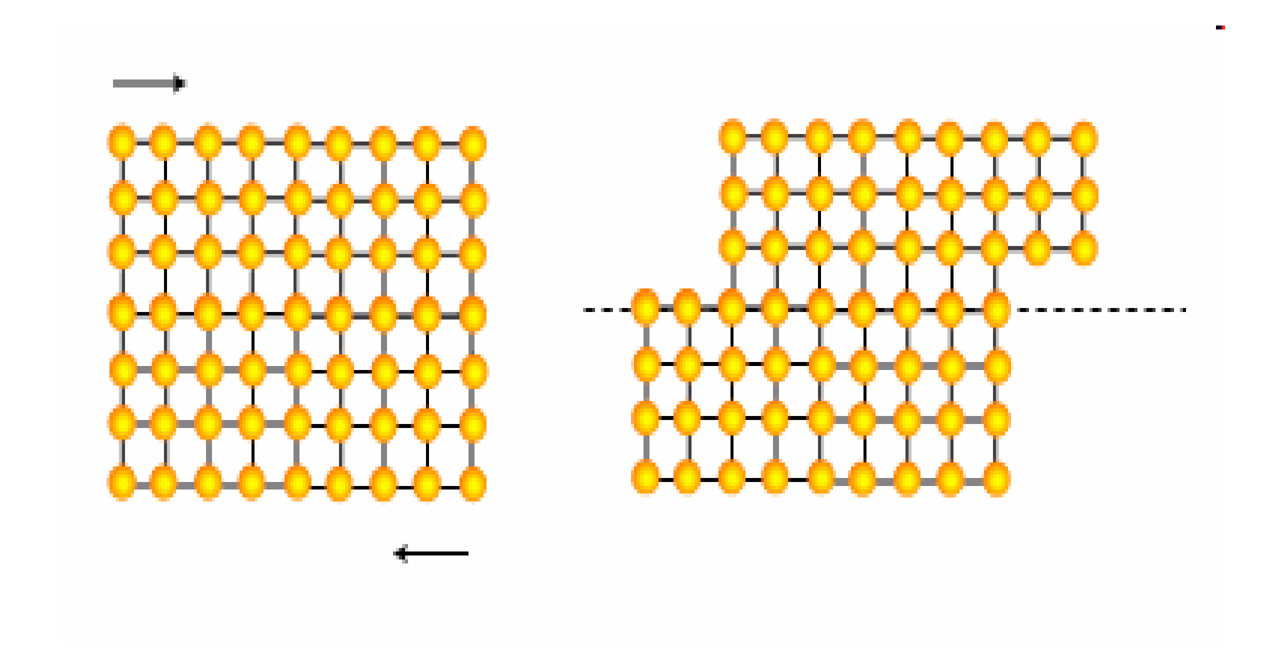
≪ plus haut ≫ ou ≪ plus bas ≫).

C'est le résultat d'un mouvement de cisaillement

dislocation VIS







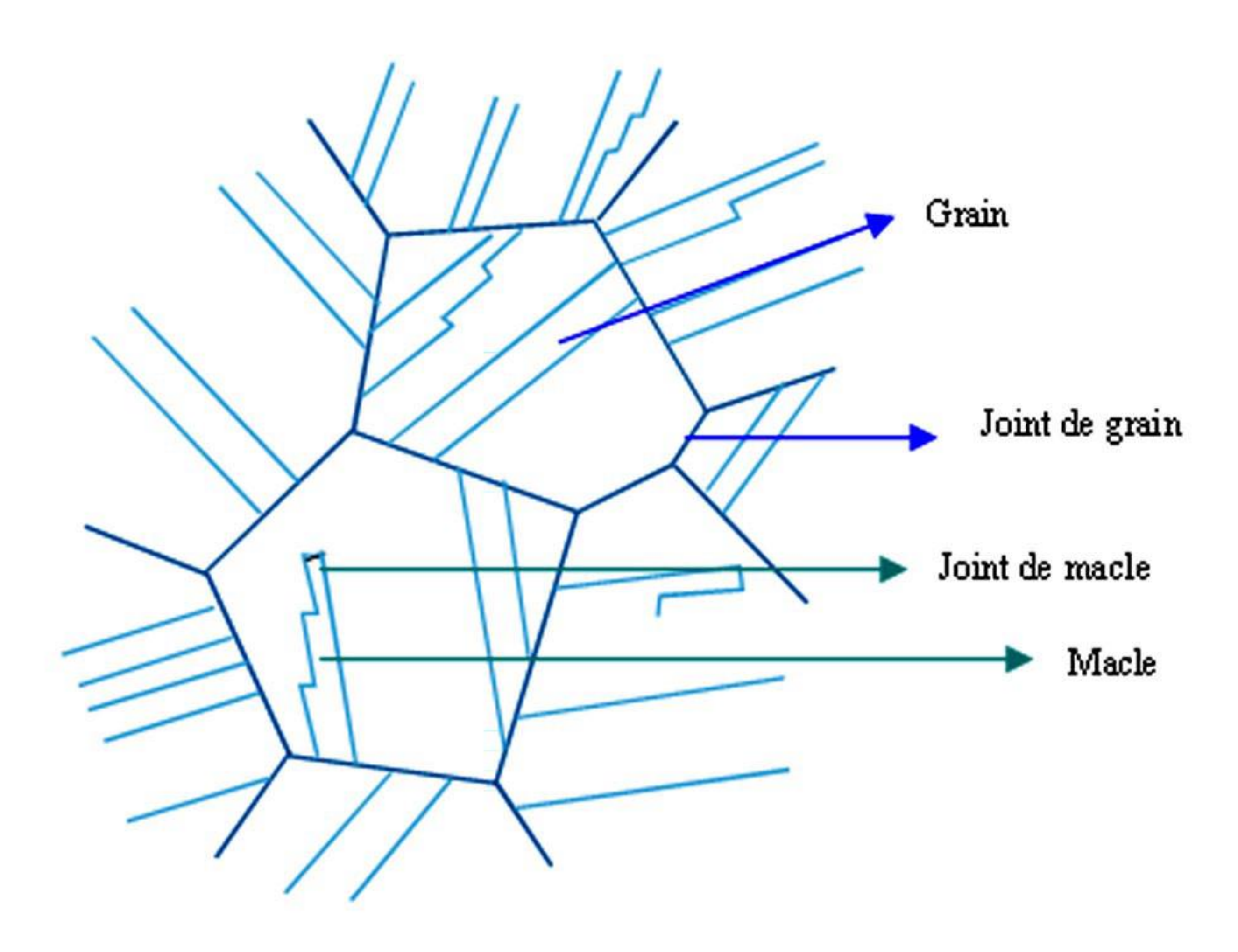
Défauts plans

Les défauts à deux dimensions comprennent les joints de grains, les joints de macles, les sous-joints et les parois d'antiphase.

Nous ne verrons que:

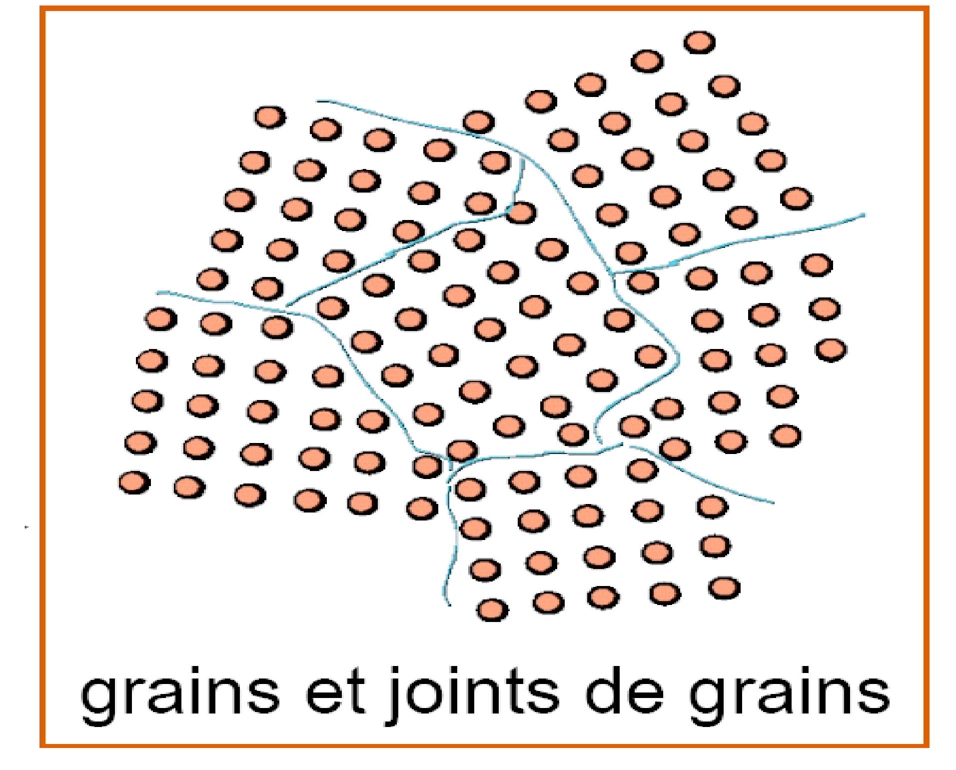
- ✓ les joints de grains
- ✓ Fautes d'empilement
- ✓ et les macles.

Représentation schématique de macles (partie symétrique du grain) de recuit et de joints de macles

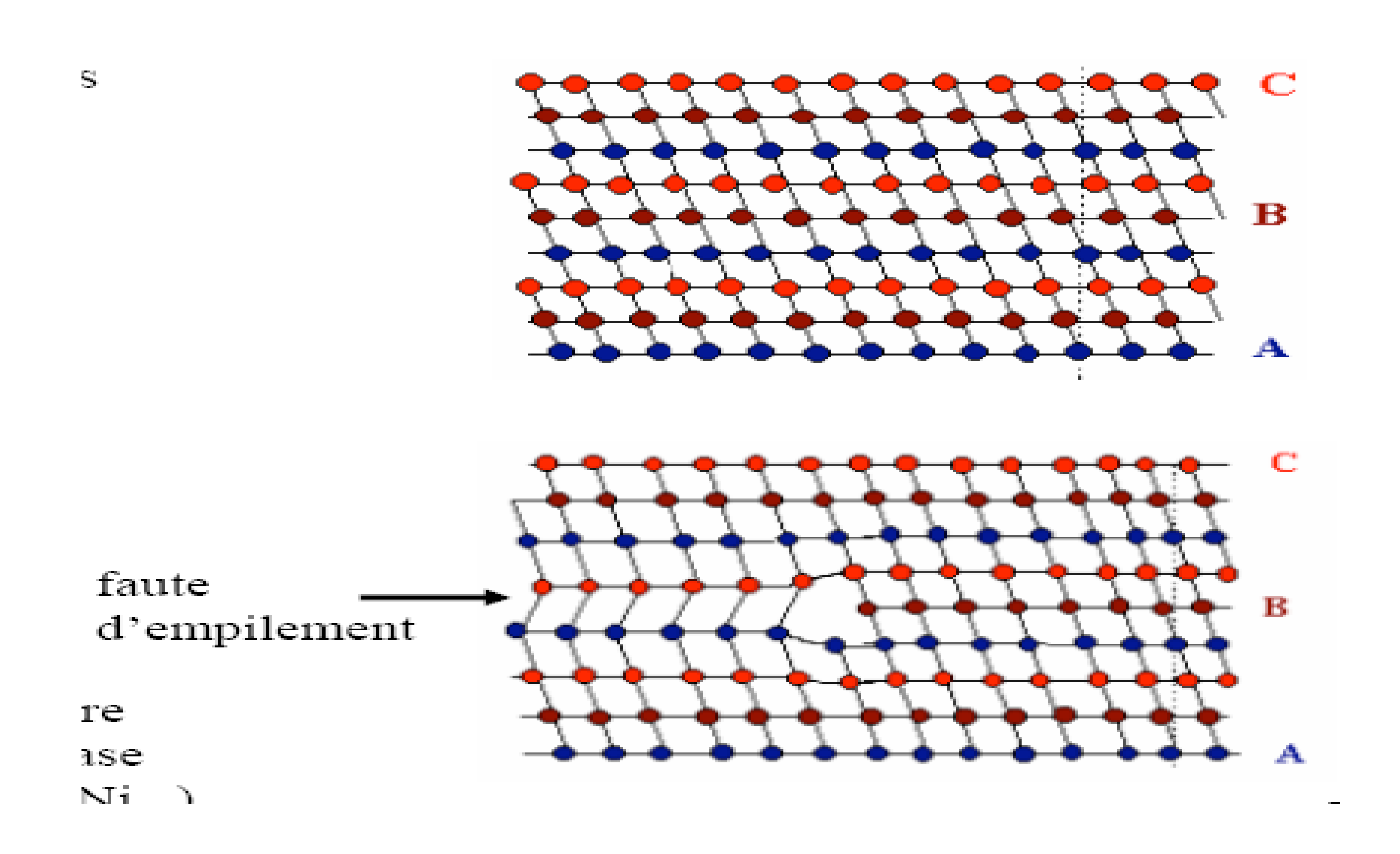


1. Les joints de grains

- Un **joint de grains** est, par définition, la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat poly cristallin


grains et joints de grains

Fautes d’empilement



2. Les macles

- Les **macles** sont des défauts dans l’ordre d’empilement des couches denses d’atomes.
- Une **macle** est une partie d’un grain symétrique du reste du grain (ou cristal mère) par rapport a un plan cristallographique. Le **joint de macle** sépare deux parties du grain d’orientation symétriques

Défauts à trois dimensions

- On a un défaut à trois dimensions quand une partie du cristal est remplacée par un volume d'un composé différent ; la différence est de nature chimique et peut ou non être accompagnée de différences cristallographiques. La partie étrangère du cristal est soit un **précipité**, soit une **inclusion**.

Défauts à trois dimensions

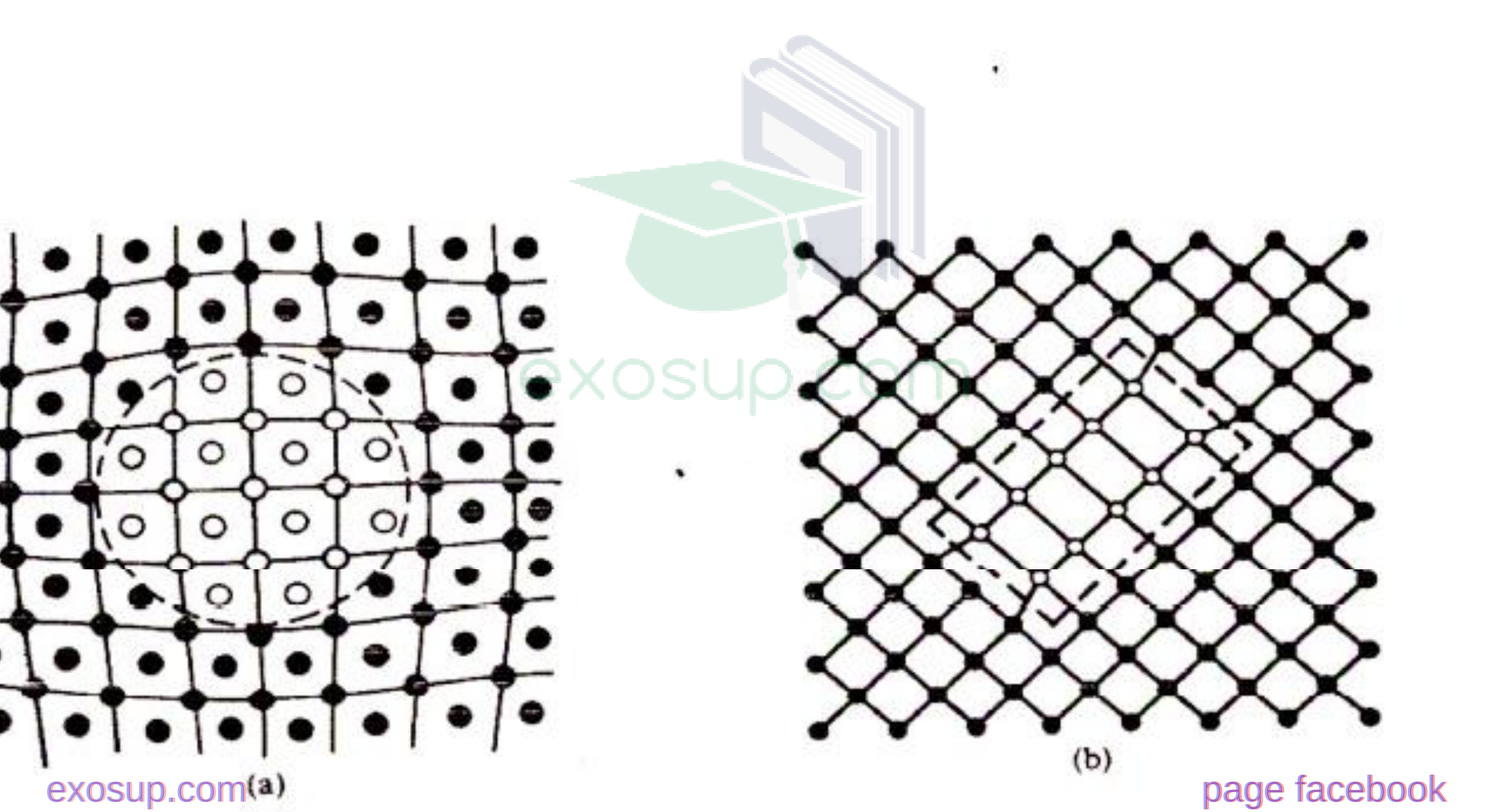
- Les précipités sont de petites particules de seconde phase qui se sont formées entre le métal de base et un élément d'alliage.

Défauts à trois dimensions

- Les inclusions sont des ≪impuretés ≫ dans le métal, qui proviennent de son élaboration à l’état liquide ; ce sont le plus souvent des oxydes, des sulfures ou des silicates.
- La taille des précipités et la distance entre eux ont une très grande influence sur les propriétés mécaniques.

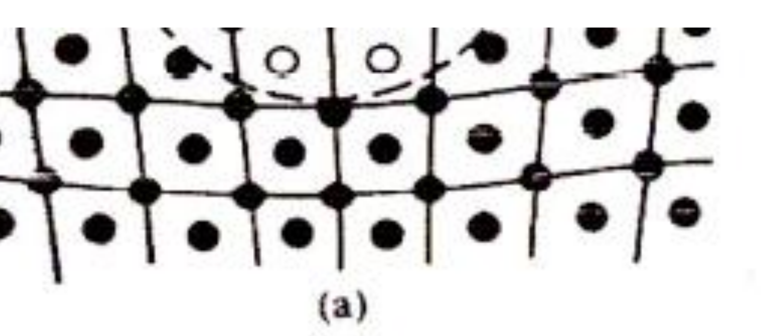
Précipités

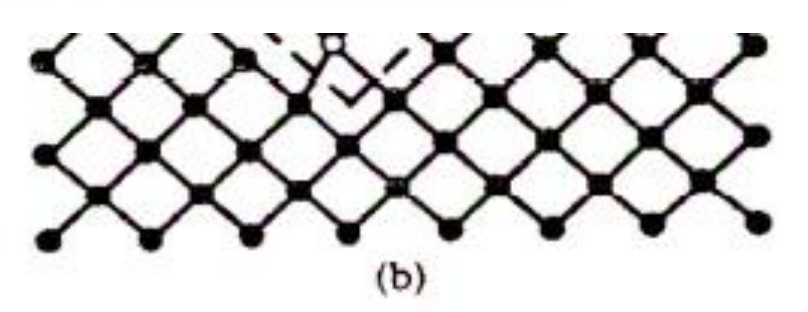
(cohérents ; semi-cohérents ; incohérents)

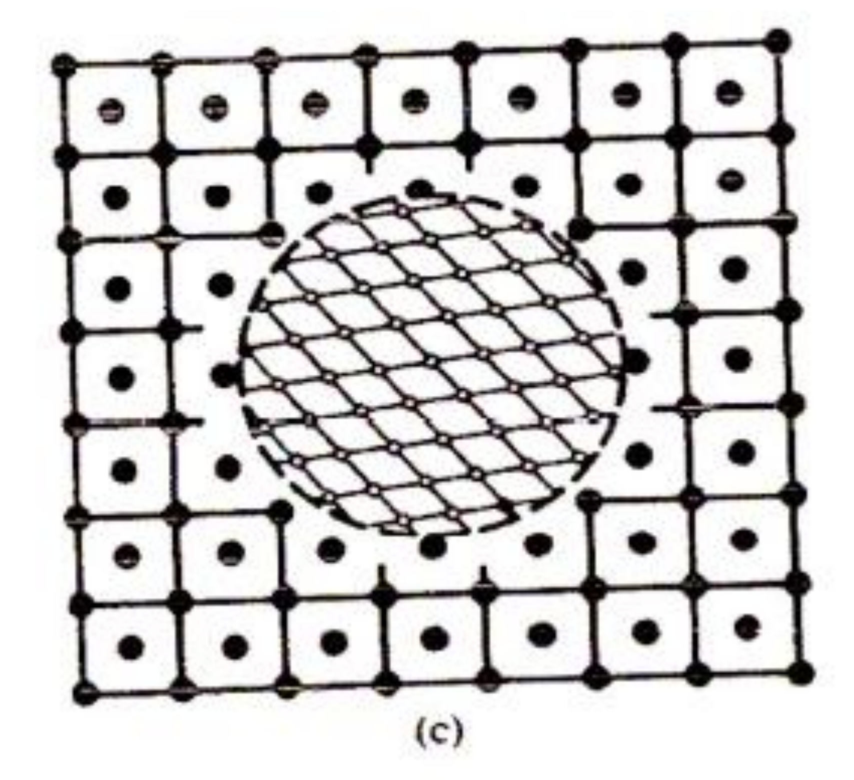


Précipités

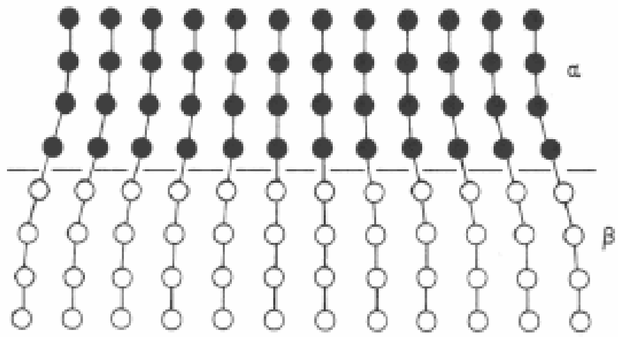
(cohérents ; semi-cohérents ; incohérents)


(a)

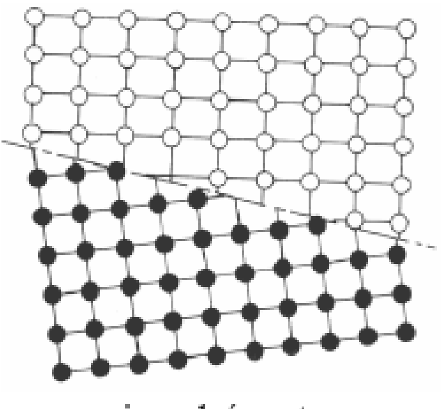

(b)

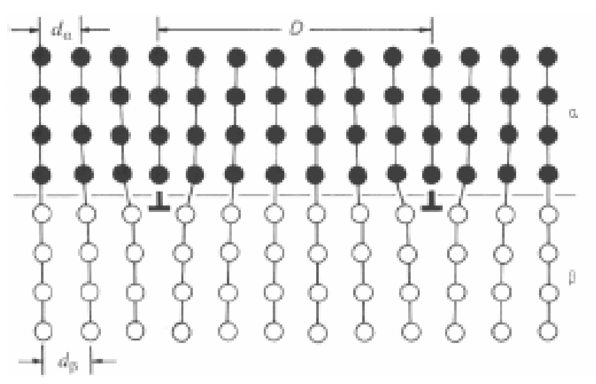

(c)

La structure de l’interface dépend de la structure et de la cristallographie des phases



cohérente (distorsions élastiques)


incohérente
(forte énergie)



semi-cohérente (dislocations d’accommodation)

LES DÉFAUTS ET LEUR DIMENSION

DIMENSION	TYPE	CONCENTRATION ou DIMENSIONS CARACTÉRISTIQUES	INFLUENCE sur les PROPRIÉTÉS
0	Lacunes Interstitiel Défauts de Frenkel et de Schottky	$= 10^{-4}$ à θ_f et 10^{-15} à θ_a $= 10^{-10}$ à θ_f et 10^{-30} à θ_a $= 10^{-15}$ à θ_a	Conductibilité électrique (S-C), Diffusion (TT, alliages)
1	Dislocations	densité : 10^6 cm/cm^3 (métal recuit) à 10^{12} cm/cm^3 (métal écroui)	limite d'élasticité, écrouissage, ductilité, ténacité
2	Joints de grains, Macles	Taille de grains : de 1μm à qq mm	limite d'élasticité, écrouissage, ductilité.
3	Précipités	Dimensions : de 5 nm à 0,1 mm f(TT)	limite d'élasticité, écrouissage, ductilité.

S-C : SEMI-CONDUCTEURS

TT : TRAITEMENTS THERMIQUES

θ_f : TEMPÉRATURE DE FUSION

θ_a : TEMPÉRATURE AMBIANTE